Numéro d'enregistrement
au C.N.R.S. AO 12.752
1688

# THÈSE

*présentée à*

## L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI

*pour obtenir le titre*

## DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

*par*

C. BENOIT-GARZON

*Sujet de la Thése :* ETUDE DES COLLISIONS ENTRE ATOMES D'HYDROGÈNE IONISES OU NEUTRES ET ATOMES DE GAZ RARES.

*Soutenue le* 8 juillet 1976 *devant la commission d'examen composée de :*

| | |
|---|---|
| MM. J. DURUP | *Président* |
| M. BARAT | *Examinateurs* |
| J. BAUDON | |
| C. DUFAY | |
| C. MANUS | |
| R.L. CHAMPION | |

ORSAY 1976

Numéro d'enregistrement
au C.N.R.S. AO 12.752

# THÈSE

*présentée à*

## L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI

*pour obtenir le titre*

## DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

*par*

C. BENOIT-GARZON

*Sujet de la Thése :* ETUDE DES COLLISIONS ENTRE ATOMES D'HYDROGÈNE IONISES OU NEUTRES ET ATOMES DE GAZ RARES.

*Soutenue le* 8 juillet 1976 *devant la commission d'examen composée de :*

| | | |
|---|---|---|
| MM. J. | DURUP | *Président* |
| M. | BARAT | *Examinateurs* |
| J. | BAUDON | |
| C. | DUFAY | |
| C. | MANUS | |
| R.L. | CHAMPION | |

ORSAY 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier monsieur le Professeur J.Durup qui a bien voulu m'acueillir dans son laboratoire et diriger ce travail. Je lui suis reconnaissante des conseils et des encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

J'exprime très vivement toute ma gratitude à messieurs M.Barat, Maitre de Recherches au CNRS et J.Baudon, Maitre de Conférences à l'Université Paris XIII pour m'avoir permis d'effectuer une bonne partie de ce travail dans leur équipe.

Je tiens à remercier également messieurs C.Kubach, J.P.Gauyacq et V.Sidis pour leur collaboration à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Je tiens à remercier également monsieur P.Fournier de m'avoir communiqué des résultats expérimentaux qu'il a obtenus au S.R.I. (Stanford U.S.A.).

Mes remerciements iront aussi à tous mes collègues chercheurs et techniciens du laboratoire des Collisions Ioniques et du laboratoire des Collisions Atomiques pour la gentillesse avec laquelle ils m'ont aidée à mener à bien ce travail.

Je remercie très vivement madame Cabré de s'être chargée de la tâche ingrate de dactylographie du manuscrit.

# S O M M A I R E


pages

INTRODUCTION ..... 1

CHAPITRE I : ECHANGE DE CHARGE DANS LES SYSTEMES PROTON - GAZ RARES

I.1. Introduction ..... 7

I.2. Méthode expérimentale

I.2.1. Principe de la méthode ..... 10

I.2.2. Description et performances ..... 12

I.2.3. Détermination des sections efficaces différentielles ..... 13

CHAPITRE II : ECHANGE DE CHARGE DANS LE SYSTEME PROTON - XENON

II.1. Introduction ..... 19

II.2. Identification des processus se produisant lors de la collision ..... 20

II.3. Sections efficaces différentielles ..... 20

II.4. Interprétation qualitative ..... 21

II.5. Comparaison avec les sections efficaces théoriques calculées par Kubach et Sidis ..... 23

II.6. Conclusion ..... 25

CHAPITRE III : ECHANGE DE CHARGE DANS LE SYSTEME PROTON - KRYPTON

III.1. Introduction ..... 38

III.2. Identification des processus se produisant lors de la collision ..... 38

III.3. Sections efficaces différentielles ..... 39

III.4. Comparaison avec les sections efficaces théoriques calculées par Kubach et Sidis ..... 41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548109_0001

pages

III.5. Conclusion ..... 42

CHAPITRE IV : ECHANGE DE CHARGE DANS LES COLLISIONS $H^+$ + Ar, Ne et He

IV.1. Introduction..... 56
IV.2. Collision proton-argon
Spectres ..... 57
Sections efficaces différentielles ..... 57
Calcul de la section efficace totale ..... 58
IV.3. Collision proton-néon ..... 59
IV.4. Collision proton-helium ..... 60
IV.5. Conclusion ..... 61

CHAPITRE V : DOUBLE TRANSFER DE CHARGE A ANGLE DE DIFFUSION QUASI NUL

V.1. Introduction..... 75
V.2. Méthode expérimentale..... 76
V.3. Résultats expérimentaux : Proton-gaz rares. 80
V.4. Application à la mesure des potentiels d'ionisation de $C_2H_4^{++}$..... 84

CHAPITRE VI : ETUDE DES COLLISIONS H-GAZ RARES

VI.1 Introduction..... 98
VI.2. Identification des processus..... 99
VI.3. Sections efficaces différentielles..... 99
VI.4. Interprétation..... 100
VI.5. Calcul de la section efficace différentielle à E = 500 eV..... 102
VI.6. Collision H + Ne..... 104
VI.7. Collision H + Ar..... 105

CONCLUSION..... 123

ANNEXE I. TRANSITIONS NON ADIABATIQUES. MODELE EXPONENTIEL. 126

ANNEXE II. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE TOTALE, METHODE OLSON. 129

# INTRODUCTION GENERALE

Les mécanismes entrant en jeu dans les collisions d'un faisceau de particules ionisées ou neutres avec les atomes d'une cible gazeuse ou solide, sont, outre l'excitation et l'ionisation des atomes cibles par les particules projectiles, le détachement ou l'attachement d'un électron du projectile (Massey et Burhop 1969). Les produits de la collision sont des ions de charge positive ou négative ou des atomes neutres. Ces processus d'échange de charge jouent un rôle important en astrophysique, en spectrométrie de masse et en physique nucléaire.

Les premières mesures précises d'échange de charge ont été réalisées par Henderson (1922) en utilisant des sources radioactives. Du point de vue théorique les premiers travaux remontant à Fowler (1924) étaient basés sur une analyse purement classique. Les premiers calculs quantiques de section efficace d'échange de charge sont dus à Oppenheimer (1928), puis à Bates (1962) et Bates et Mac Carroll (1962).

Une étape importante dans l'étude des phénomènes d'échange de charge a été atteinte par Nikolaev (1965) qui a montré que l'étude des systèmes proton-gaz rares pouvait servir de point de départ à la description de l'échange de charge dans les systèmes plus lourds.

Les premières études expérimentales d'échange de charge dans les collisions proton-gaz rares ont été effectuées par Stedeford et Hasted (1952,1955) Stier et Barnett (1956), Koopman (1967). Ces expériences consistent en des mesures de sections efficaces totales qui présentent un grand intérêt pour l'étude de la collision proprement dite. L'amélioration des techniques expérimentales (détection des signaux faibles) a permis la mesure des sections efficaces à énergie donnée en fonction de l'angle de diffusion. L'étude de la distribution angulaire des produits de la collision apporte des informations sur l'espèce quasi-moléculaire formée au moment du choc et plus précisément sur les potentiels d'interaction. En fait, le concept de quasi-molécule n'a de sens qu'à des énergies basses pour lesquelles la vitesse du mouvement relatif V des noyaux est très inférieure à la vitesse des électrons v (approximation Born-Oppenheimer).

Prenons par exemple le système $H^+ + H$ pour lequel on a v = V à E = 25 keV. Dans ce cas la comparaison des sections efficaces différentielles d'excitation directe ou d'échange sur les niveaux H(2p) ou H(2s) montre que ces sections restent égales jusqu'à une énergie égale à 7 keV. Ce qui permet de dire que le modèle moléculaire n'est plus valable au-delà de E = 7 keV soit $v = \frac{V}{2}$ (Morgan et coll. 1973).

Le mouvement électronique s'adaptant à la position instantanée des noyaux on peut calculer l'énergie électronique comme étant l'énergie du système d'électrons pour une distance internucléaire R donnée et définir pour différentes valeurs du paramètre R des courbes de potentiel qui régiront le mouvement nucléaire. On peut associer au mouvement des noyaux (dans le système du centre de masse) un point représentatif se déplaçant sur une courbe de potentiel et ainsi se représenter le déroulement de la collision. A différents états atomiques ($R = \infty$) correspondent différentes courbes de potentiel. Si deux courbes de potentiel viennent à se croiser pour R = Rx, on conçoit que le point représentatif aura un maximum de probabilité de changer de courbe en Rx.

L'étude théorique des collisions à basse énergie se fait donc en appliquant des méthodes issues de la physique moléculaire (voir par exemple Sidis 1975). La fonction d'onde du système se développe, non plus sur des états atomiques, mais sur des états électroniques moléculaires :

$$\Psi(\vec{R}\,\vec{r}) = \sum_i F_i(\vec{R})\,\varphi_i(R\,\vec{r})$$

Ne sachant pas résoudre l'équation de Schrodinger du système on sépare le hamiltonien en une partie Ho dont les fonctions propres sont supposées connues et une autre partie V qui couple les états propres de Ho. Les transitions ont lieu surtout en des points R où les courbes d'énergies potentielles sont très voisines ou dégénérées ; l'opérateur induisant les transitions étant la partie de hamiltonien total négligé dans le calcul des états électroniques et des énergies propres correspondantes. Cet opérateur comprend outre un terme de couplage statique d'origine électronique, deux termes de couplages dynamique :

$$\text{(i)} \quad V_R \left\langle \varphi_i \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \varphi_j \right\rangle$$

appelé couplage radial et qui induit des transitions entre états moléculaires ayant la même projection du moment angulaire électronique total ($\Lambda$) par exemple deux états de symétrie $\Sigma$

(ii) $\dot{\theta}_i \langle \varphi_i | L_y | \varphi_j \rangle$

appelé couplage rotationnel ou couplage de coriolis satisfaisant à la règle de section $\Delta\Lambda = \pm 1$, couplage entre états de symétrie $\Sigma$ et $\Pi$, $\Pi$ et $\Delta$, etc... Dans le cas où la base moléculaire choisie est constituée de fonctions propres de l'hamiltonien électronique, la représentation est dite adiabatique. Dans le cas contraire elle est dite non-adiabatique et si de plus les termes de la

forme $\langle \varphi_i | \nabla_R | \varphi_j \rangle$ sont petits, ou encore si

$$V_R \langle \varphi_i | \nabla_R | \varphi_j \rangle \ll H_{ij}$$

la base est dite diabatique (Barat 1975).
En pratique, il n'est pas possible de trouver une base unique pour décrire les couplages quel que soit R. Une bonne représentation du système est alors obtenue en adaptant la base à chaque région de distances internucléaires.
L'objet du travail présenté dans ce mémoire, est l'étude expérimentale des systèmes proton-gaz rares, atomes d'hydrogène-gaz rares. Cette étude repose sur des mesures de sections efficaces différentielles $\sigma(E, \Delta E, \theta)$ pour des énergies comprises entre 0,1 keV et 1,5 keV (dans le système du laboratoire) et des angles compris entre 0,2 et 3 deg.

Dans la première partie de notre exposé, nous rappelons la méthode expérimentale employée et nous présentons les spectres et les sections efficaces obtenues dans le cas des systèmes $H^+ + Xe$, $H^+ + Kr$ et $H^+ + Ar$. Ces deux derniers systèmes relèvent du modèle quasi-résonant, modèle qui conduit à l'évaluation des sections efficaces totales qui sont en bon accord avec des expériences antérieures de sections efficaces totales dans le cas $H^+ + Ar$ et $H^+ + He$ et en assez bon accord pour le système $H^+ + Ne$.

Dans une deuxième partie, nous discutons, après un bref rappel de la méthode expérimentale, des processus conduisant à $H^- + GR^{++}$ où GR représente le gaz rare et de son application à la détermination des potentiels d'ionisation double de l'éthylène.

Dans une troisième partie, nous exposons les résultats obtenus pour les collisions atomes d'hydrogène sur des atomes de gaz rares, le faisceau d'atomesd'hydrogène neutresétant formé par échange de charge sur des atomes de krypton ou d'argon. Après avoir donné les valeurs expérimentales des sections efficaces différentielles, nous montrons sur le cas simple d'atomes d'hydrogène

sur cible d'hélium, que le mécanisme primaire d'excitation est un couplage rotationnel des orbitales moléculaires $2p\sigma$, $2p\pi$ et que seul l'électron initialement porté par l'hydrogène joue un rôle actif, les électrons de l'hélium restant spectateurs.

## REFERENCES DE L'INTRODUCTION

BARAT, M. (1975)
Ecole d'été Photoionisation and other probes of electron correlation . Carry le Rouet (France)

BATES, D.R. (1962)
Atomic and Molecular Processes (Academic press, New York)

BATES, D.R., et Mc CARROLL, R. (1962)
Phil. Mag. supp. 11 39 - 81

FOWLER, R.H. (1924)
Phil. Mag. 47 416

HASTED, J.B. (1952)
Proc. Roy. Soc. (London) A212 235

HENDERSON, G.H. (1922)
Proc. Roy. Soc. (London) A102 496

KOOPMANN, D.W. (1967)
Phys. Rev. 154 79

MASSEY, H.S., et BURHOP, E.H.S., (1969)
Electronic and Ionic Impact Phenomena (Oxford U.P., London)

MORGAN, T.J., GEDDES, J., et GILBODY, H.B., (1973)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 6 2118 - 2138

NIKOLAEV, V.S. (1965)
Sov. Phys. Usp. 8 269

OPPENHEIMER, J.R., (1928)
Phys. Rev. 31 349

SIDIS, V.
Thèse de Doctorat 1975 Université PARIS VI

SIDIS, V. (1975)
Invited lectures and Progess Reports IX ICPEAC Seattle, ed. J.S. Risley et R. Geballe. 295-312.

STEDEFORD, J.B.H., and HASTED, J.B., (1955)
Proc. Roy. Soc. A227 466

STIER, P.M., et BARNETT, C.F. (1956)
Phys. Rev. 103 896

# CHAPITRE I

## ECHANGE DE CHARGE DANS LES SYSTEMES PROTON - GAZ RARES.

### I.1. INTRODUCTION

L'échange de charge a d'abord été étudié pour des systèmes symétriques simples tels que $H^+ + H$, $H_e^+ + H_e$; ces systèmes sont dits résonants. Le concept de résonance introduit par Heisenberg consiste à faire une analogie formelle entre un système quanto-mécanique constitué par deux états dégénérés et un système classique de deux oscillateurs de même fréquence couplés entre eux Lichten (1963). Dans le cadre d'une approximation à deux états, la voie d'entrée n'interagissant principalement qu'avec la voie de sortie et faiblement avec les voies excitées supérieures, Bates et coll(1962) ont calculé par la méthode du paramètre d'impact l'échange de charge pour le système $H^+ + H$. Cette méthode a été étendue au cas asymétrique par Rapp et Francis (1962) qui par analogie au cas symétrique ont calculé les sections efficaces totales pour les systèmes proton-gaz rares.La figure I.1. montre le résultat de leur calcul (pour différents défauts d'énergie de réaction) comparé aux mesures de Stedeford et Hasted (1952), (1955). La comparaison de leur calcul avec les sections efficaces expérimentales ne permet pas de déterminer dans le cas de gaz rares lourds (Xénon, krypton) quel état par exemple de $Xe^+$ est formé $^2P_{\frac{1}{2}}$ (0,17 eV) ou $^2P_{\frac{3}{2}}$ ( 1,5 eV).

Demkov (1968) à la suite de Rosen et Zener (1932) a développé un modèle qui s'applique au cas de défauts d'énergie faiblesdans une approximation à deux états applicable aux énergies moyennes. Ce modèle suppose que les transitions se font à des distances internucléaires Ro grandes et que pour $R \gg Ro$ la fonction d'onde décrivant le système est une combinaison linéaire de produits de fonctions d'onde atomiques. Différents auteurs (Smirnov (1964) Bykhovskii (1969) ont montré que dans la région, centrée sur Ro et de largeur

$\Delta R = \frac{1}{\alpha}$ où s'effectuent les transitions non adiabatiques, l'interaction est de la forme $A(R)e^{-\alpha R}$ dans l'hypothèse $Ro.\alpha \gg 1$.

Plus récemment Nikitin (1970) a donné une formulation plus générale de ce modèle qui conduit à deux cas limites importants: le modèle Landau - Zener d'une part et le modèle Demkov d'autre part. Nous rappelerons les principales caractéristiques de ce modèle dans l'annexe I.

Dans le cas de $H^+ + Xe$ l'énergie de l'orbitale 1s de l'hydrogène est inférieure à celle de l'orbitale 5p du Xénon. La courbe de potentiel de l'état se dissociant en $H^+ + Xe$ croise les courbes de potentiel des états se dissociant en $H(1s) + Xe^+(^2P^o)$. Le modèle Landau - Zener s'applique et permet une interprétation satisfaisante des sections efficaces différentielles observées. Pour les autres systèmes $H^+ + GR$ où GR représente le krypton, l'argon, le néon et l'hélium, les courbes de potentiel de l'état fondamental et de l'état d'échange de charge sont parallèles et proches à R grand. Nous montrerons que le modèle Demkov conduit alors à une interprétation satisfaisante des résultats expérimentaux.

Les calculs de Rapp et Francis (1962) basés sur un modèle symétrique ont montré que les sections efficaces totales vont en diminuant quand on passe du krypton à l'hélium. Ceci est confirmé par les mesures de sections efficaces totales d'échange de charge (Stedeford et Hasted (1955) Stier et Barnett (1956)). Les premières études de sections efficaces différentielles ont été effectuées à basse énergie (10-40 eV) par Mittmann et coll(1971), Champion et coll(1970), (1971) et aux énergies moyennes par Abignoli etcoll.(1972). Du point de vue théorique il faut citer d'abord les travaux de Shakeshaft et Macek (1972), (1973) sur $H^+ + Xe$ et $H^+ + Kr$ qui concernaient principalement la polarisation de spin des atomes d'hydrogène formés par échange de charge. Puis pour ces deux derniers systèmes des calculs moléculaires ab initio et des calculs quanto-mécaniques de sections efficaces à basse énergie ont été effectuées par C. Kubach et V. Sidis.

Dans le travail que nous allons exposer ici nous nous sommes intéressés aux processus conduisant à $H + Xe^+$ dans le domaine d'énergie $0,1 < E < 1keV$ et dans le domaine angulaire $0,2 < \theta < 2deg$. Aux énergies pour lesquelles la résolution expérimentale était suffisante nous avons pu séparer les niveaux de structure fine et donner les sections efficaces différentielles pour chacune des deux voies $H + Xe^+(^2P_{3/2})$, $H + Xe^+(^2P_{1/2})$. Nous avons également obtenu les sections efficaces différentielles de transfert de charge avec excitation soit de $H(n = 2)$ soit de $Xe^+(5s\ 5p^6)$. Une étude similaire a été

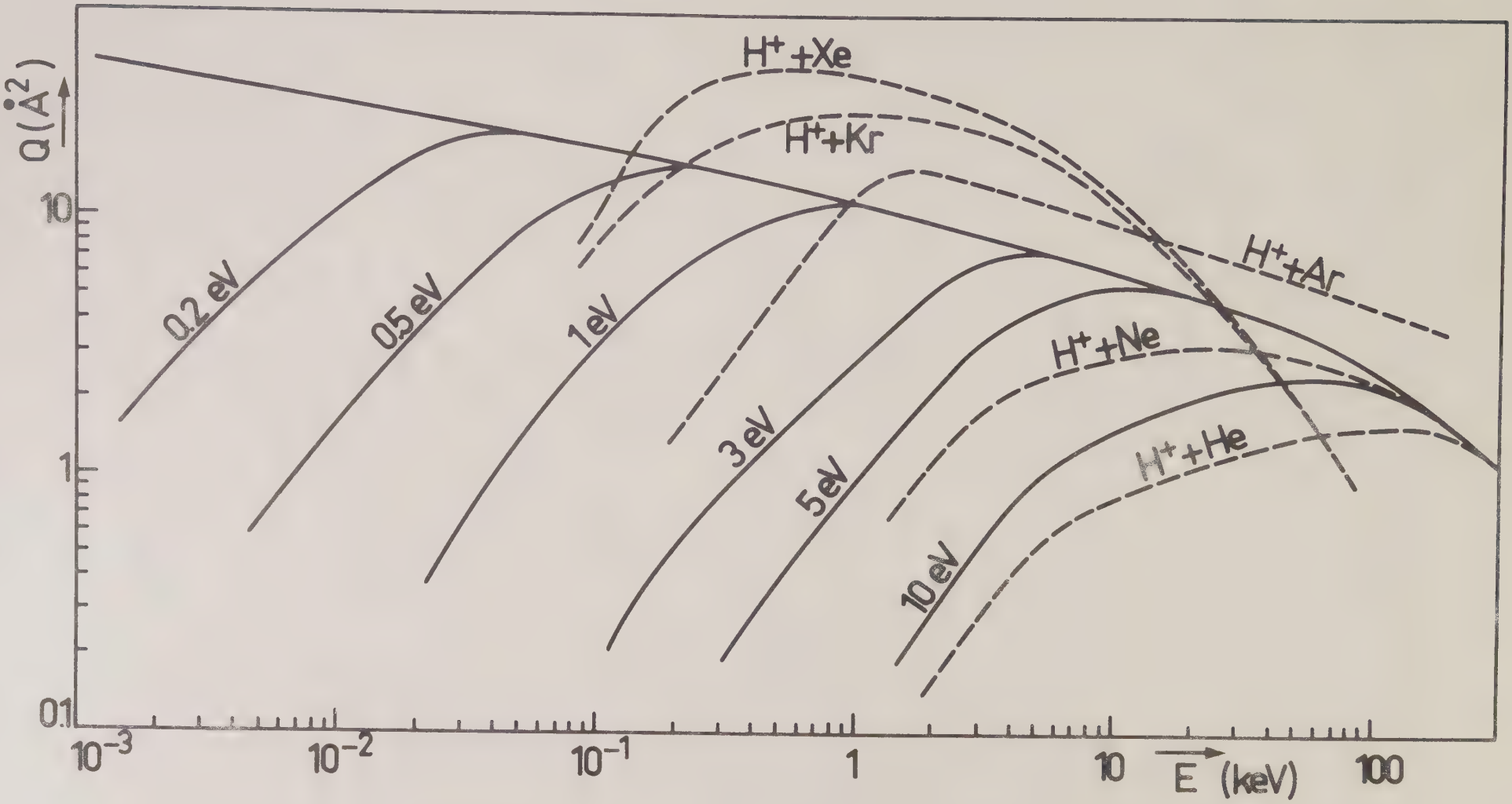



Figure I.1. Sections efficaces totales $H^+ + GR$ $H + GR^+$

—— Calcul Rapp et Francis (1962)

---- Expérience Stedeford et Hasted (1955)

faite pour le système $H^+ + Kr$. Les résultats expérimentaux ont été obtenus sur un appareil conçu, réalisé et mis au point par J.C. Brenot, J. Pommier et M. Barat (1975).

## I.2. METHODE EXPERIMENTALE

### I.2.1. PRINCIPE DE LA METHODE

Nous cherchons à mesurer les sections efficaces différentielles réduites en fonction de l'énergie. Ceci suppose la mesure, pour un angle donné et une énergie donnée, de la perte d'énergie des atomes d'hydrogène résultant de l'échange de charge entre proton et atome de gaz rare. Le principe consiste à mesurer le temps mis par une particule pour parcourir une distance déterminée. Dans ce but le faisceau est découpé en paquets. Soit un paquet de vitesse $v_o$ émis à un instant $t_o$ et dont après diffusion par le gaz, la vitesse est v. Si le paquet est détecté à une distance L du centre de la région d'interaction et si la distance parcourue avant le choc est L' la mesure de son temps de transit $t-t_o$ est donnée par $\frac{L'}{v_o} + \frac{L}{v}$ ce qui permet de déterminer v. En comptant le nombre de particules en fonction de t on obtient le spectre de perte d'énergie.

Pratiquement le faisceau après extraction de la source d'ions est balayé par un champ électrique pulsé de fréquence ajustable. Ce qu'il importe de connaître c'est la variation des temps de transit et non leurs valeurs absolues. Il suffit donc de produire de façon récurrente des bouffées de particules en réduisant la période jusqu'à la limite où les ions les plus rapides provenant d'une bouffée arrivent sur le détecteur en même temps que les ions les plus lents de la bouffée précédente. On minimise l'incertitude sur le temps de départ en pilotant le générateur d'impulsions par une horloge à quartz très stable. On repère le temps d'arrivée d'une particule sur le détecteur par rapport à l'une des plus proches impulsions de découpage. Le schéma synoptique est donné Fig. I.2. L'élément central est un convertisseur temps-amplitude (résolution 10ps sur la gamme 50ns) déclenché par un signal venant du détecteur et suivi d'un amplificateur rapide de prise de temps et d'un discriminateur. Le signal d'arrêt du convertisseur est simplement issu du générateur de décou-

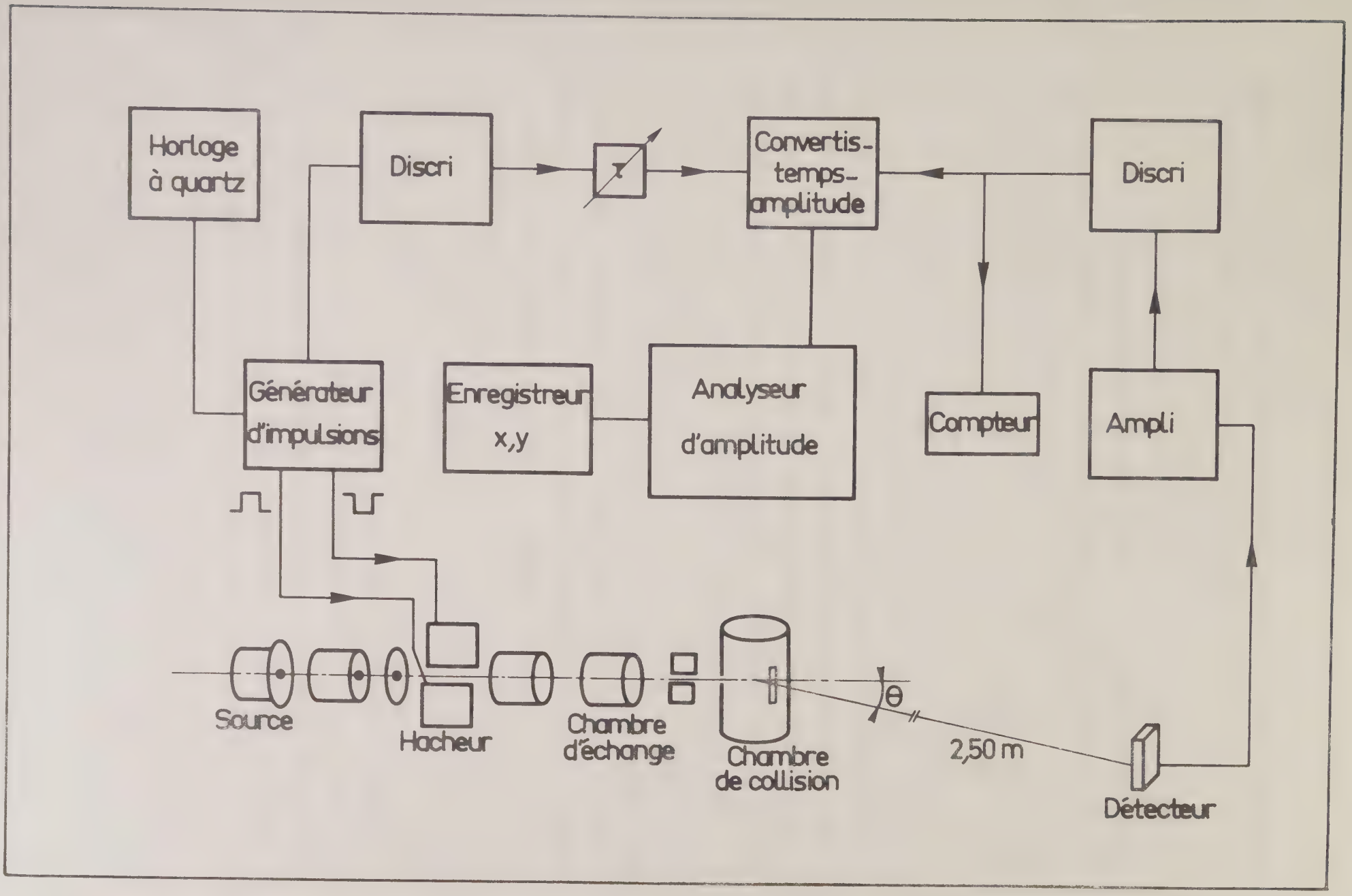



Figure I.2. Représentation schématique du spectromètre "temps de vol".

page qui est piloté par une horloge à quartz suivie d'un circuit intégré capable de délivrer une série discrète de fréquences.

### I.2.2. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareil est représenté Fig.I.2 Le détecteur est fixe, l'ensemble source-chambre de collision se déplace, ce qui permet de faire l'étude angulaire dans la gamme $0 < \theta < 10$ deg. La source d'ions est une décharge à cathode chaude fonctionnant à basse pression. Le faisceau est accéléré, focalisé par une lentille à trois électrodes et collimaté par une fente $F_1$ de 0,2mm de largeur. Les ions sont ensuite mis en paquet lors de la traversée d'un condensateur plan jouant le rôle de hacheur ("chopper"). Aux bornes du condensateur est appliquée une tension carrée symétrique de fréquence ajustable entre 0,1 et 10 MHz. Un ensemble de déflecteurs électrostatiques permet de règler le faisceau verticalement et horizontalement. Pour obtenir un faisceau pulsé de neutres rapides nous utilisons l'échange de charge sur un gaz approprié: le faisceau traverse alors une chambre portant des fentes de largeur 2mm. Cette chambre d'échange est suivie de plaques déflectrices servant à défléchir les ions non neutralisés. Le faisceau entre ensuite dans une chambre de collision portant une fente $F_4$ de 0,2mm. La pression de gaz cible est mesurée par une jauge à ionisation située sous la chambre de collision. Une autre paire de plaques permet de défléchir les ions résiduels. Le faisceau de neutres est ensuite détecté à 2,50m de la chambre de collision par un ensemble de détection classique comportant un multiplicateur d'électrons de type Channeltron suivi d'un amplificateur et d'un discriminateur. Dans le but d'obtenir une bonne définition de la mesure du temps, et par suite de l'énergie, le multiplicateur tubulaire est placé de manière à détecter les électrons secondaires émis par une plaque d'inox placée perpendiculairement à la direction du faisceau. Le signal, issu du discriminateur, permet de déclencher un convertisseur temps-amplitude, le signal d'arrêt étant délivré par le générateur de découpage. Le signal de sortie du convertisseur est ensuite traité puis stocké dans un analyseur multicanaux qui fournit le spectre de temps de vol (donc d'énergie) des atomes résultants de la collision.

La résolution angulaire de l'appareil est définie principalement par l'ouverture de la fenêtre (10mm) située devant le détecteur, distante de 2,50mde la chambre de collision. La résolution en énergie est limitée par: la dispersion de la source, l'agitation thermique de la cible et les

effets résultants de la résolution angulaire finie de l'appareil. En outre on doit ajouter d'autres causes d'élargissement inhérentes au principe de la méthode et qui sont les formes des signaux et les temps de montée des différents éléments du dispositif électronique. Néanmoins à basse énergie la résolution en énergie est principalement limitée par la source elle même et est évaluée à 0,4 e V. Quand l'énergie croît la résolution se détériore pour atteindre 1,5 eV à E = 800 e V. Dans le cas, où la source est utilisée comme source à protons, des ions $H_2^+$ et $H_3^+$ sont également produits. En ajustant convenablement la fréquence de choppage on s'affranchit aisément de la contribution provenant de $H_2^+$ et $H_3^+$.

### I.2.3. MODE OPERATOIRE. DETERMINATION DES SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES

Pour une énergie E donnée nous disposons d'un spectre d'énergie pour chaque angle de diffusion . La valeur la plus grande de $\theta$ est imposée par le rapport signal sur bruit. Cet angle dépend de l'énergie incidente et de la section efficace du processus. Pour une perte d'énergie donnée la section efficace différentielle est proportionnelle au nombre de coups par seconde $N(\theta)$. Ne pouvant pas mesurer de façon absolue la pression du gaz cible on ne peut que déterminer des valeurs relatives de $\sigma$.

La grandeur que nous mesurons est le nombre de coups pour un angle $\theta$ donné. Ce que nous voulons déterminer est la section efficace différentielle. Pour cela il faut connaître les paramètres géométriques de la collision que l'on appelle "fonction d'appareil".

soit $N_o$ le flux de particules incidentes par seconde

$N_c$ la densité des particules de gaz cible.

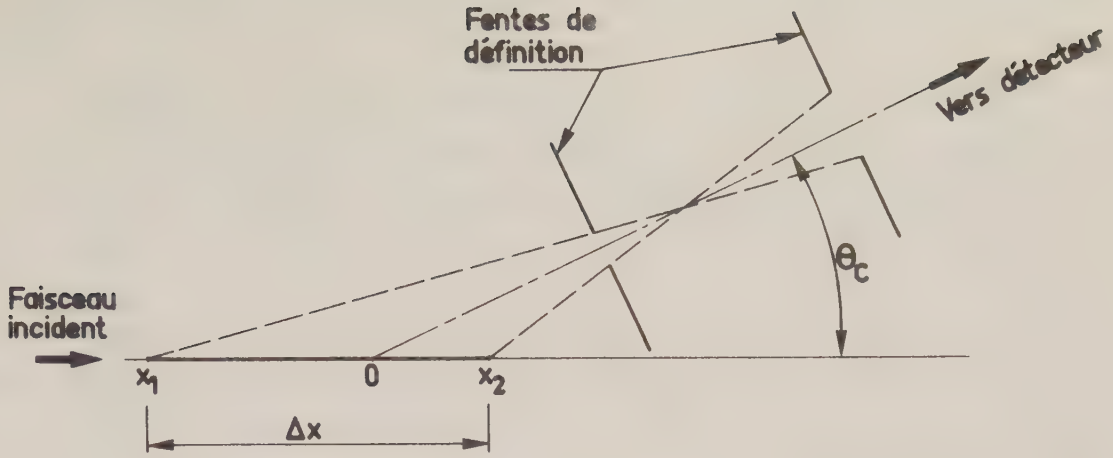
Le flux de particules diffusées dans un angle solide $d\Omega$ provenant d'un élément de volume $d\tau$ est donné par :

$$d^4N_d = \sigma(\theta) \frac{N_o\, N_c}{A} \, d\Omega \, d\tau$$

où : A est la section du faisceau incident

$\sigma(\theta)$ la section efficace différentielle.

Appelons $\theta_c$ l'angle formé par la direction du faisceau incident et la direction normale aux fentes de définition. Le point d'intersection du plan axial aux fentes et de la direction du faisceau incident est choisi comme origine des coordonnées. Il apparait clairement sur la figure ci-dessous que de chaque point x, l'angle solide $\omega(x)$ vu du détecteur est différent.




Le flux total de particules diffusées à un angle $\theta_c$ est donné par :

$$N_d(\theta_c) = \frac{N_o N_c}{A} \int_{\Delta\tau} \int_{\omega} \sigma(\theta)\, d\Omega\, d\tau$$

Supposons avec Sauers et Thomas (1974) que le faisceau incident est suffisamment fin pour que :

$$N_d(\theta_c) = N_o\, N_c \int_{dx} \int_{\omega} \sigma(\theta)\, d\Omega\, dx$$

Si l'on pose :

$$\int_{\omega} \sigma(\theta)\, d\Omega \simeq \sigma(\bar{\theta})\, \omega$$

on obtient :

$$N_d\ (\theta_c) = N_o\, N_c\, \sigma(\bar{\theta}) \int_{\Delta x} \omega(x)\, dx$$

Pour des angles $\theta$ petits (< 3 deg.), l'intégrale $\int_{\Delta x} \omega(x)\, dx$ est indépendante de $\theta$, ce qui permet d'écrire :

$$N(\theta) \simeq \text{cte}\ \sigma(\theta)$$

D'autre part il est difficile de comparer entre elles des sections efficaces différentielles obtenues à des énergies de collision différentes. Cependant lorsque la collision est purement élastique et que le mouvement des noyaux peut être traité classiquement, on peut montrer Lehman et Liebfried (1962) que, en introduisant les nouvelles variables $\tau = E\,\theta$ et $\rho = \sigma(\chi).\chi.\sin(\chi)$, où $\chi$ est l'angle de diffusion dans le système du centre de masse, la section efficace réduite peut s'exprimer sous forme d'un développement de la forme:

$$\rho = \rho_o(\tau) + \frac{1}{E}\rho_1(\tau) + \frac{1}{E^2}\rho_2(\tau) \ \ldots\ldots$$

Pour des énergies de collision assez grandes et des angles suffisamment petits, on peut écrire:

$\rho = \rho_o(\tau)$ , fonction indépendante de l'énergie de collision.

Nous utiliserons ces coordonnées réduites $\rho$ et $\tau$ que les processus soient élastiques ou non. Aux petits angles, et en coordonnées relatives la section efficace réduite sera donnée par:

$$\rho = \text{cte } N(\theta) . \theta^2$$

En résumé l'obtention d'une courbe expérimentale de section efficace différentielle impose les manipulations et mesures suivantes:

- à $\theta$ petit, pour une énergie incidente donnée nous règlons le faisceau de manière à obtenir l'intensité maximum et la dispersion en énergie la plus faible possible.
- on relève les spectres d'énergie pour chaque valeur de $\theta$ .
- on détermine le zéro angulaire pour chaque énergie en traçant les spectres d'énergie de part et d'autre du zéro géométrique; du fait de l'imprécision de cette mesure les angles seront donnés à $\pm$ 0,05 deg
- l'étalonnage en temps ou en énergie a été obtenu à l'aide d'une ligne à retard.

# REFERENCES DU CHAPITRE I

ABIGNOLI, M., BARAT, M., BAUDON, J., et HOUVER, J.C. (1972)
J.Phys. B.Atom. Molec.Phys. 5 1533 - 1553

BATES, D.R., et WILLIAMS D.A. (1957)
Proc. Roy. Soc. 306 - 309

BATES, D.R., et Mc CARROLL, R. (1958)
Proc. Roy. Soc. A245 175

BATES, D.R., et Mc CARROLL, R. (1962)
Phil. Mag. Supp. 11 39 - 81

BRENOT, J.C., POMMIER, J., DHUICQ, D., et BARAT, M. (1975)
J.Phys.B. Atom., Molec. Phys. 8 448 - 459

BYKHOVSKII, V.K. et NIKITIN E.E. (1965)
Sov. Phys. J.E.T.P. 21 1003 - 1008

CHAMPION, R.L., DOVERSPIKE, L.D., RICH, W.G. et BOBBIO, S.M. (1970)
Phys. Rev. A2 2327 - 2334

CROTHERS, D.S.F. (1973)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 6 1418 - 1425

DEMKOV, Y.N. (1964)
Sov. Phys. J.E.T.P. 18 138 - 142

FILIPPENKO, L.G. (1960)
Sov. Phys. Techn. Phys. 5 52 - 57

KOOPMAN, D.W. (1967)
Phys. Rev. 154 79 - 85

KUBACH, C. et SIDIS, V. (1973)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 6 L289 - 293

KUBACH, C. et SIDIS, V. (1975)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 8 1129 - 1138

KUBACH, C. et SIDIS, V. (1976)
Phys. Rev. A à paraitre

KUBACH, C., BENOIT, C., SIDIS, V., POMMIER, J., et BARAT, M. (1976)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. à paraitre

BENOIT, C., KUBACH, C., SIDIS, V., POMMIER, J., et BARAT, M. (1976)
Soumis à publication.

LEHMANN, C. et LIEBFRIED, G. (1962)
Z.Phys. 172 465 - 484

LICHTEN, W. (1963)
Phys. Rev. 131 229 - 238

LICHTEN, W. (1965)
Phys. Rev. 139 27 - 34

NIKITIN, E.E. (1970)
Adv. in Quantum Chemistry 5 135 - 184

OLSON, R.E., SMITH, F.T., et BAUER, E. (1971)
Applied Optics 10 1848 - 1855

OLSON, R.E. (1972)
Phys. Rev. A6 1822 - 1830

RAPP, D. et FRANCIS, W.E. (1962)
J.Chem.Phys. 37 2631 - 2645

RICH, W.G., BOBBIO, S.M., CHAMPION, R.L., et DOVERSPIKE, L.D. (1971)
Phys. Rev. A4 2253 - 2260

SAUERS, I., et THOMAS, E.W. (1974)
Rev. Sci. Intrum. 45 809 - 813

SHAKESHAFT , R. et MACEK, J. (1973)
Phys. Rev. A7 1554 - 1559

SMITH, F.T., MARCHI, R.P., ABERTH, W. et LORENTS, D.C. (1967)
Phys. Rev. 161 31 - 46

SMIRNOV, B.M. (1964)
Sov. Phys. J.E.T.P. 46 1017

STEDEFORD, J.B., et HASTED, J.B. (1955)
Proc. Roy. Soc. A227 466

STIER, P.M., et BARNETT, C.F. (1956)
Phys. Rev. 103 896 - 907

WEISE, H.P., MITTMANN, H.P., DING, A., et HENGLEIN, A. (1971)
Z. Naturf. 26a 1112

# CHAPITRE II

## ECHANGE DE CHARGE DANS LE SYSTEME $H^+ + Xe$

### II.1. INTRODUCTION

Rapp et Francis (1962) ont montré par extension de la méthode employée dans les cas symétriques que la section efficace totale de transfert de charge de protons sur les gaz rares(fig. I1)est d'autant plus importante que les potentiels d'ionisation du gaz rare et de l'hydrogène sont proches, ou autrement dit que le système est quasi-résonant. On doit donc attendre une section efficace totale de transfert de charge plus importante pour le cas $H^+ + Xe$ que pour les autres systèmes. La capture d'un électron par le proton conduit à l'ion $Xe^+$ soit dans l'état $5s^2 5p^6\ ^2P_{\frac{1}{2}}$, soit dans l'état $5s^2 5p^6\ ^2P_{\frac{3}{2}}$. On sait d'autre part que pour l'atome du Xénon le couplage spin orbite est important.Le maximum de le section efficace totale d'échange de charge déduit du critère de Massey (1949) se situe vers 25 eV dans le cas de formation de $^2P_{\frac{1}{2}}$ et vers 1,8 keV dans le cas de formation de $^2P_{\frac{3}{2}}$. Le maximum de la section efficace totale mesurée par Stedeford et Hasted (1955) se situe vers 800 eV et ne permet pas de conclure quant au processus le plus probable. On voit alors l'intérêt de mesurer des sections efficaces pour chaque processus séparément. L'étude angulaire apporte de plus des indications quant aux mécanismes mis en jeu.

La méthode expérimentale a été décrite au chapitre précédent elle nous a permis de mettre en évidence dans le domaine d'énergie 60 eV $< E <$ 600 eV et dans le domaine angulaire $0,2 < \theta < 3$deg outre les processus conduisant à $H(1s) + Xe^+(^2P_{\frac{1}{2}}, ^2P_{\frac{3}{2}})$ ceux conduisant à $H^* + Xe^+$ et $H + Xe^{+*}$.

La deuxième partie de ce mémoire est consacrée à l'étude, à angle zéro, des processus conduisant à $H^- + 2Xe^+$ et $H^- + Xe^{++}$

## II.2. IDENTIFICATION DES PROCESSUS SE PRODUISANT LORS DE LA COLLISION

Les figures II.1. et II.2. présentent les spectres d'énergie des atomes H diffusés par les atomes de Xe pour diverses valeurs de l'angle $\theta$ et de l'énergie E. On peut y distinguer deux pics A et B correspondant aux réactions de simple échange de charge, l'atome cible perdant un électron 5p:

A $\quad H^+ + Xe \longrightarrow H(1s) + Xe^+(^2P^o_{\frac{1}{2}}) \qquad \Delta E = -\ 0,17 ev$

B $\quad H^+ + Xe \longrightarrow H(1s) + Xe^+(^2P^o_{\frac{3}{2}}) \qquad \Delta E = -\ 1,50 ev$

Pour les énergies incidentes $E < 100 eV$ le pic A est seul présent. Le seuil du processus B vaut $\tau = 20$ eV deg. L'amplitude relative des pics A et B varie avec l'angle réduit $E\theta$. Sur la figure II.3 est reportée la variation relative d'amplitude des processus A et B $\dfrac{N_A}{N_A + N_B}$ en fonction de E.

Pour des angles réduits supérieurs à $\tau = 210$ eV deg, outre l'échange de charge simple on observe un échange de charge avec excitation suivant les processus:

C $\quad H^+ + Xe \longrightarrow H(n = 2) + Xe^+(5p^5\ ^2P^o_{\frac{3}{2}}) \qquad \Delta E = +\ 8,70 eV$

D $\quad \begin{cases} H^+ + Xe \longrightarrow H(n = 1) + Xe^+(5s5p^6\ 2S_{\frac{1}{2}}) & \Delta E = +\ 9,83 eV \\ H^+ + Xe \longrightarrow H(n = 2) + Xe^+(5p^5\ ^2P^o_{\frac{1}{2}}) & \Delta E = +\ 10,03 eV \end{cases}$

L'importance des processus C et D croit respectivement avec l'absorption des voies A et B.

REMARQUE

L'étude que nous avons présentée se situe dans la gamme d'énergie $60eV \leqslant E \leqslant 600eV$. La limite inférieure de la gamme d'énergie explorée est fixée par le seuil de comptage du système de détection. Le taux de comptage, à énergie donnée, est fonction de la section efficace du phénomène et de l'intensité du faisceau incident qui croît dans certaines limites avec l'énergie d'extraction. Pour pouvoir atteindre $E = 60eV$ nous avons utilisé des ions $D^+$ d'énergie E qui sont équivalents à des protons d'énergie moitié.

Par ailleurs la limite supérieure $E = 600eV$ est fixée par la résolution en énergie qui pour $E = 600eV$ est $\Delta E = 1,5eV$ ce qui ne permet plus de séparer les processus A et B.

## II.3. SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES

Nous avons reporté sur la figure II.4. les sections efficaces

différentielles relatives en fonction de l'angle réduit $\tau = E\theta$ pour diverses valeurs de l'énergie incidente.

Comme on devait s'y attendre, à basse énergie $E < 100eV$ seul le processus A (le plus résonant) est observé. Pour des angles réduits $\tau \simeq 20eV$ deg le processus B apparait et son amplitude croît rapidement. Il est à noter que pour des énergies $E \geqslant 300eV$ A et B restent d'amplitude très voisine pour $\tau \leqslant 400$ à 500eV deg. Il semble que les voies A et B sont peuplées indifféremment ou encore que les poids statiques sont égaux pour ces deux voies. Nous pouvons alors supposer que, dans ce domaine d'angles réduits, seuls les états de symétrie $0^+$ interagissent.

Sur la figure II.5. nous avons représenté les sections efficaces différentielles à E = 500eV et E = 600eV énergies pour lesquelles les processus C et D sont suffisamment importants pour que les sections $\rho_C$ et $\rho_D$ puissent être mesurées. Aux valeurs de $\tau > 500$ eV deg $\rho_A$ décroit plus vite que $\rho_B$: il semble donc que l'absorption provoquée par les processus C et D soit plus importante pour A que pour B laissant présager plusieurs canaux d'absorption de la voie A.

La calibration absolue de nos échelles par référence aux résultats antérieurs, Stedeford et Hasted (1955) Koopman (1967), qui donnent des sections efficaces totales de transfert de charge, n'a pas été effectuée ici. En effet les sections efficaces totales dépendent principalement de la contribution des petits angles pour lesquels nos résultats expérimentaux sont moins fiables. De même les sections efficaces différentielles de transfert de charge avec excitation n'ont pas pu être calibrées par comparaison aux résultats de sections efficaces totales de Jaecks et coll (1965) car ces auteurs ont présenté des résultats pour des énergies supérieures à 1kev. Pour des raisons semblables la comparaison de nos résultats à ceux d'Abignoli et coll. (1972) n'a pu être que partielle. La comparaison pour être complète aurait nécessité le recouvrement du domaine angulaire et énergétique des deux ensembles de données expérimentales, qui n'est que partiel ($\theta \geqslant 1$ deg et $E \geqslant 0,5keV$) figure II.5a.

## II.4. INTERPRETATION QUALITATIVE

Le traitement collisionnel du système $H^+ + Xe$ nécessite le choix d'une représentation qui soit la mieux adaptée au domaine d'énergie exploré . Une représentation moléculaire adiabatique ne convient qu'aux valeurs grandes (par rapport à l'unité) du paramètre de Massey $\frac{\Delta E . \delta R}{\hbar v}$ Nikitin (1968) où $\Delta E$ est la séparation minimale des états adiabatiques entre lesquels

ont lieu les transitions considérées, , v la vitesse de collision et $\delta R = |\langle n | \vec{\nabla R} | m \rangle|^{-1}$ est une longueur du même ordre que la dimension du domaine de valeurs de R où la transition est probable. Dans le domaine d'énergie que nous avons exploré ($100eV < E < 600eV$) le paramètre de Massey est au maximum de l'ordre de $10^{-1}$ donc la représentation adiabatique est inadéquate. A l'extrême opposé, une représentation atomique ne convient qu'aux vitesses de collision grandes par rapport aux vitesses des électrons atomiques dont on considère les transitions soit $E > 10^4 eV$ ce qui n'est pas non plus le cas ici.

Nous choisirons donc de décrire le système $H^+ + Xe$ dans une représentation moléculaire diabatique, dans laquelle la corrélation entre états de la quasi-molécule et des atomes fragments est basée sur les règles de corrélation introduites par Fano et Lichten(1965) pour les molécules diatomiques symétriques. Ces règles ont été généralisées aux cas asymétriques par Barat et Lichten (1972).

Dans le système $H^+ + Xe$ on doit tenir compte en outre de la structure fine. Nous avons construit le diagramme de corrélation d'orbitales représenté Fig.(II.6a) en conservant le nombre de noeuds de la fonction radiale n-l-1 et la projection $\omega$ du vecteur $\vec{j}$ (moment cinétique total de l'électron) le long de l'axe internucléaire.

La caractéristique essentielle de ce diagramme est la forte promotion de l'orbitale 1s de l'hydrogène qui croise les orbitales 5p du Xe, dernières orbitales occupées à l'état fondamental, ainsi que les orbitales supérieures 6s, 6p et 5d. Le diagramme d'états Fig.II.6b correspondant au diagramme d'orbitales fait apparaître un premier croisement $C_1$ entre l'état corrélé à la voie d'entrée X $\left[H^+ + Xe(5p^6)\right]$ et l'état corrélé à la voie A $\left[H + Xe^+(5p^5\ ^2P_{\frac{1}{2}})\right]$ un deuxième croisement $C_2$ entre la voie X et la voie B $\left[H + Xe^+(5p^5\ ^2P_{\frac{3}{2}})\right]$. L'existence de ces croisements est confirmée par les calculs moléculaires de Kubach et Sidis que nous rappellerons brièvement au paragraphe II.5. Le croisement $C_2$ étant plus interne que $C_1$ il est normal d'observer le processus A avant le processus B. Aux faibles énergies $C_2$ a peu de chances d'être atteint. L'existence de ces croisements explique les structures observées dans les sections efficaces Fig. II.4 comme étant des oscillations de Stueckelberg. La faible étendue du domaine angulaire dans lequel les sections efficaces sont mesurables explique qu'on ne puisse observer qu'un nombre restreint d'oscillations. De plus la résolution angulaire limitée entraine un lissage des sections efficaces différentielles, par suite,expérimentalement,nous n'observons que la composante de plus basse fréquence.

Les deux états correspondants aux voies A et B croisent les états qui se dissocient en $H^+ + Xe^*$ (voies observées par Abignoli et al (1972) ). Les états correspondants aux voies C et D sont couplés rotationnellement et radialement aux voies A et B. De plus le croisement $C_3$ couple radialement l'état correspondant à la voie A avec l'un des états correspondant à la voie C. L'existence de ces couplages explique la forme des sections $\rho_C$ et $\rho_D$ observées. Tous les états situés entre $5p^5\ ^2P_{\frac{1}{2}}4f$ et $5p^5\ ^2P_{\frac{3}{2}}4f$ (non figurés sur la Fig. II.6b coupent la voie A et non B. Ainsi on peut dire qualitativement que la différence d'ordre de grandeur observée entre les sections efficaces différentielles $\rho_A$ et $\rho_B$ pour $\tau > 500$eV deg est en partie expliquée. Cependant l'effet de ces différents croisements sont fonction de leur importance relative et de leurs positions respectives. Les calculs moléculaires de Kubach et Sidis (1973) qui ont été entrepris initialement pour rendre compte de l'échange de charge vers les voies A et B ne donnent qu'approximativement les courbes de potentiel des états supérieurs et ne peuvent donc pas fournir la position précise de ces divers croisements. D'après la Fig. II.7 représentant les courbes de potentiel Kubach et Sidis (1973) ces croisements se situent à des paramètres d'impact inférieurs à 4 Bohrs.

Nous avons estimé le seuil angulaire des processus C et D au voisinage de $\tau = 210$eV deg. L'angle réduit correspondant à l'apparition des processus C et D ne coincide pas avec la valeur de $\tau$ pour laquelle les voies A et B commencent à être absorbées. Kubach et coll. ( 1976) ont montré, par le calcul des fonctions de déflecxion classique, que cet effet est dû à la forme presque plate des courbes de potentiel relatives aux voies C et D: en termes classiques, pour un paramètre d'impact donné, l'angle de diffusion est deux fois plus grand lorsque le système ressort par les voies A ou B que lorsqu'il ressort par les voies C ou D.

Une compréhension plus quantitative des mécanismes en jeu peut être obtenue à l'aide de l'étude théorique de ce système faite par C. Kubach et coll. (1976).

## II.5. COMPARAISON AVEC LES SECTIONS EFFICACES THEORIQUES CALCULEES PAR C.KUBACH ET V.SIDIS

Le traitement du problème de l'échange de charge vers les états $\left[H(1s) + Xe^+(5p^5\ ^2P)\right]$ nécessite la description moléculaire de la voie d'entrée se dissociant vers $H^+ + Xe(5p^6)$ et de la voie d'échange de charge. La construction des états se dissociant en $Xe^+(5p^5) + H(1s)$ nécessite l'addition à l'hamiltonien électrostatique de l'opérateur de couplage spin orbite. D'après les propriétés de symètrie de la quasi molécule l'opérateur Hel + Hso ne couple que les états de même $\Omega$, de même que le couplage radial. Par ailleurs la

transition $0^+ \not\rightarrow 0^-$ est rigoureusement interdite. Pour la voie d'entrée $\Omega = 0^+$ on ne retiendra donc que les états pour lesquels $\Omega = 0^+$. Seul le couplage angulaire peuplera aux grandes valeurs de $E\theta$ les états $\Omega \geqslant 1$. Partant d'états électroniques SCF monoconfiguration obtenus en utilisant la méthode variationnelle due à Hartree Fock et qui a été programmée sur ordinateur par Bagus et coll. (1972), Kubach et Sidis (1973) ont défini et calculé un état d'entrée X de symètrie $\Sigma^+$ et de configuration électronique $(\ldots 11\sigma^2 \ldots 6\pi^4 \ldots)$. Par une approximation couche ouverte, ils ont calculé un état I de symètrie $\Sigma^+$ et de configuration $(\ldots 11\sigma' \ldots 12\sigma' \ 6\pi^4 \ldots)$. Mais du fait que $|X\rangle$ et $|I\rangle$ ne proviennent pas du même calcul Hartree Fock ces états ne sont pas orthogonaux. Pour disposer de deux états orthogonaux ces auteurs remplacent l'état I par $K = N \ (|I\rangle - S|X\rangle)$ avec $S = \langle X|I\rangle$ . Kubach et Sidis ont montré que $|X\rangle$ et $|K\rangle$ sont couplés par l'hamiltonien électronique via l'état diexcité se dissociant en $H^- + Xe^{++}$. Ils supposent que le couplage rotationnel entre $^1\Sigma^+$ et $^1\Pi$ est négligeable.

L'introduction du couplage spin-orbite entre les états $^1\Sigma$ et $^3\Pi$ les conduit à remplacer l'état $|K\rangle$ par deux nouveaux états $\Phi_1$ et $\Phi_2$ obtenus par diagonalisation de Hso + Hel dans la base $[\Phi^-, K^1\Sigma]$ où $\Phi^-$ désigne le sous niveau $^3\Pi$ avec $\Omega = 0^+$. La figure II.8. présente les courbes de potentiel calculées par ces auteurs. La voie d'entrée X croise les voies d'échange de charge au voisinage de 6,5 et de 10 Bohrs. Les courbes de potentiel calculées ont été décalées en hauteur de 0,02 u.a de manière à reproduire les limites de dissociation correspondant aux données spectroscopiques tabulées par Moore(1.949).Les sections differentielles ont été calculeés par Kubach et coll.( 1.976) par une méthode semi-classique et par une méthode quantique.

La méthode semi classique consiste à supposer que l'interaction n'est notable qu'au voisinage des points de croisements et à appliquer un modèle Landau-Zener-Stueckelberg (LZS). Les détails de ce calcul sont donnés dans l'article Kubach et coll. (1976). La figure II.8 compare les résultats obtenus à 100 eV par le calcul LZS avec nos résultats expérimentaux. On observe un accord partiel théorie - expérience qui s'améliore nettement à 200 eV figure II.9. Ceci peut s'expliquer dans la mesure où une approche semi classique se justifie mieux à énergie moyenne. La figure montre le résultat d'un calcul quantique à trois états qui donne un bien meilleur accord . Kubach et Sidis ont montré que les structures observées sont une superposition d'oscillations "arc en ciel" et d'oscillations de Stueckelberg. Les oscillations "arc en ciel" sont composées d'une oscillation basse fréquence apparaissant pour $\tau \leqslant 400$ eV deg. et d'une oscilla-

tion très haute fréquence cette dernière étant moyennée par la bande passante angulaire de l'appareil.

## II.6 CONCLUSION

Les résultats qui viennent d'être exposés montrent que, dans la gamme d'énergie explorée, l'échange de charge s'effectue principalement vers l'état fondamental pour le système $H^+ + Xe$. La mise en évidence des deux voies A et B se dissociant vers $H(1s) + Xe^+(5p^5\ ^2P_{\frac{1}{2}},\ ^2P_{\frac{3}{2}})$ est une contribution originale qui complète et confirme les résultats antérieurs d'Abignoli et coll (1972).

A faible énergie, le processus A est favorisé et pour des énergies $E > 300$ eV et aux angles réduits $\tau \leqslant 500$ eV deg les processus A et B sont du même ordre de grandeur. Aux angles réduits $\tau \geqslant 300$ eV deg les voies excitées se dissociant vers $H^* + Xe^+$ ou $H + Xe^*$ commençent à apparaître. Tous ces effets ainsi que les structures observées sont expliqués par la description moléculaire et proviennent principalement de la forte promotion de l'orbitale 1s de l'hydrogène qui entraine les croisements à grande distance responsables de l'échange vers les voies A et B ainsi que des croisements plus internes responsables de l'échange de charge vers les voies excitées.

REFERENCES DU CHAPITRE II.

ABIGNOLI, M., BARAT, M., BAUDON, J., et HOUVER, J.C. (1972)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 5 1533 - 1553

BARAT, M. et LICHTEN, W. (1972)
Phys. Rev. A6 211 - 229

FANO, U. et LICHTEN, W. (1965)
Phys. Rev. Lett. 14 627

JAECKS, D., VAN ZYL, B., et GEBALLE, R. (1965)
Phys. Rev. 137 A340 - 346

KUBACH, C. et SIDIS, V. (1973)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 6 L289 - 293

KUBACH, C., SIDIS, V., et DURUP, J. (1975)
J.Phys.B Atom. Molec. Phys. 8 1129 - 1138

KUBACH, C., BENOIT, C., SIDIS, V., POMMIER, J. et BARAT, M. (1976)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. à paraitre

KOOPMANN, D.W. (1967)
Phys. Rev. 154 79 - 85

MASSEY, H.S.W. (1949)
Rep. Prog. Phys. 12 248

MOORE, C., (1949)
"Atomic energy levels" Nat. Bur. Stand. Washington DC

NIKITIN, E.E. (1968)
"Chemistte Elementar prozesse" Springer Verlag, Berlin
Heildelberg New York pp. 43 - 77

RAPP, D. et FRANCIS, W.E. (1962)
J. Chem. Phys. 37 2631 - 2645

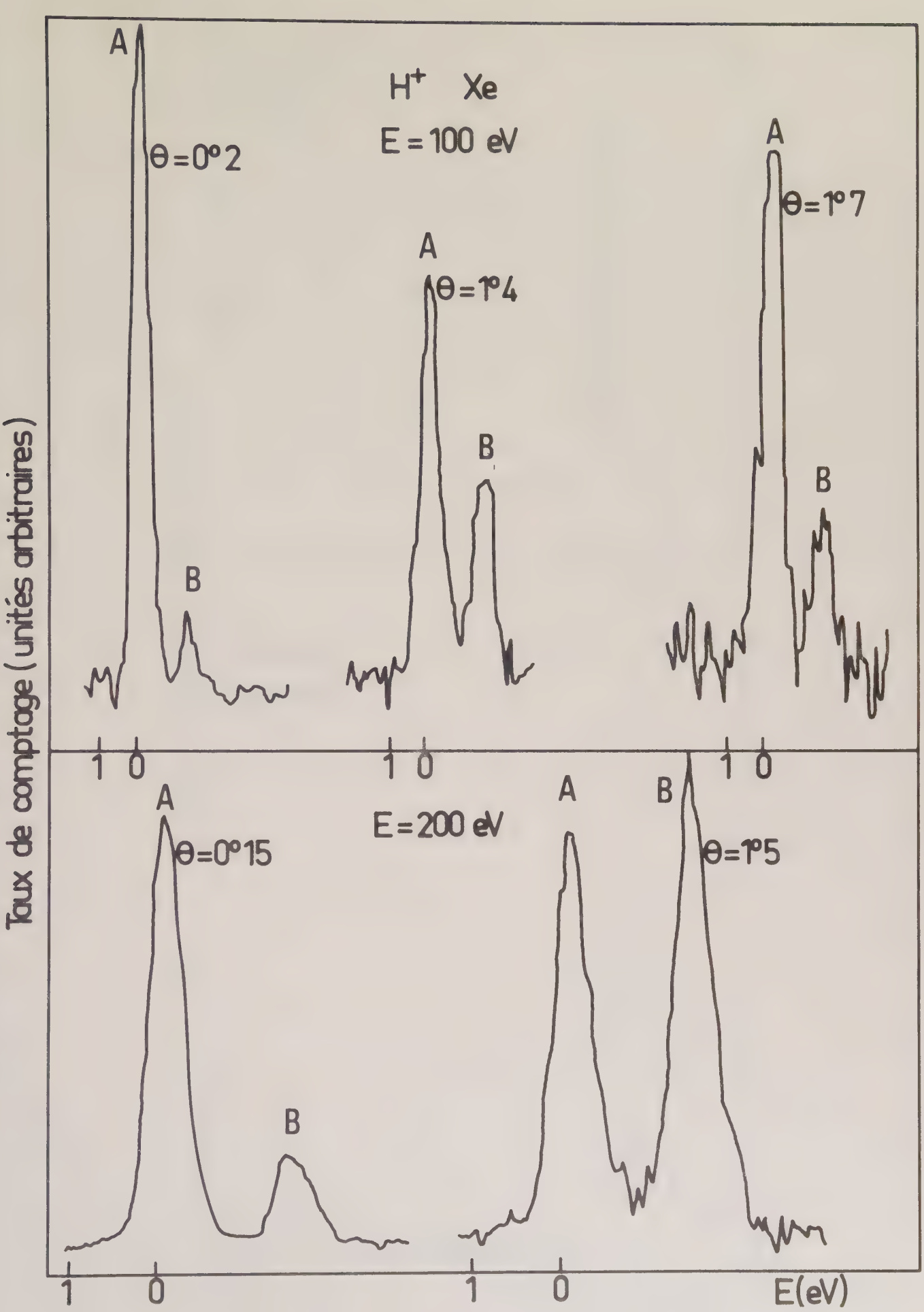



Fig. II.1 - Spectres de perte d'énergie d'atomes d'hydrogène diffusés par des atomes de Xe.

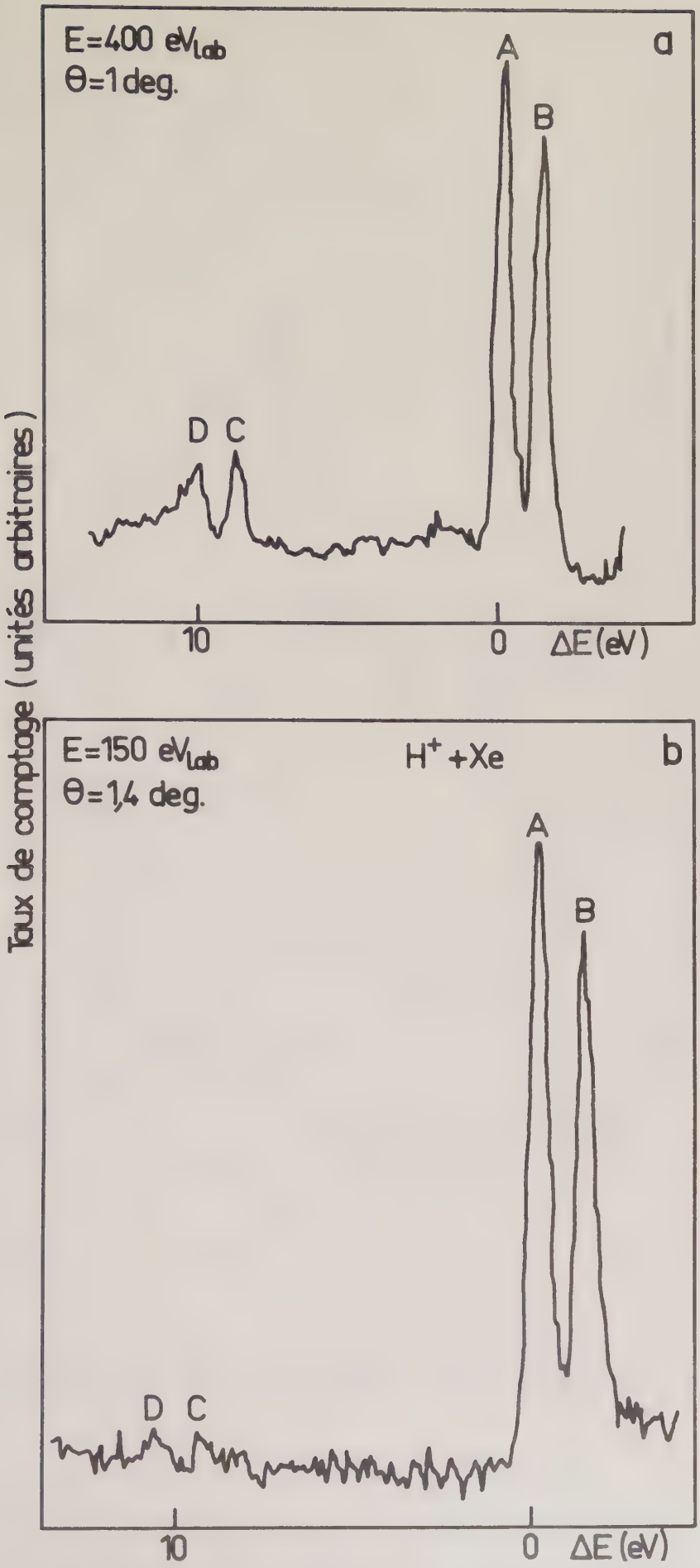



Fig. II.2 - Spectres de perte d'énergie d'atomes d'hydrogène diffusés par des atomes de Xe montrant l'apparition des processus C et D.

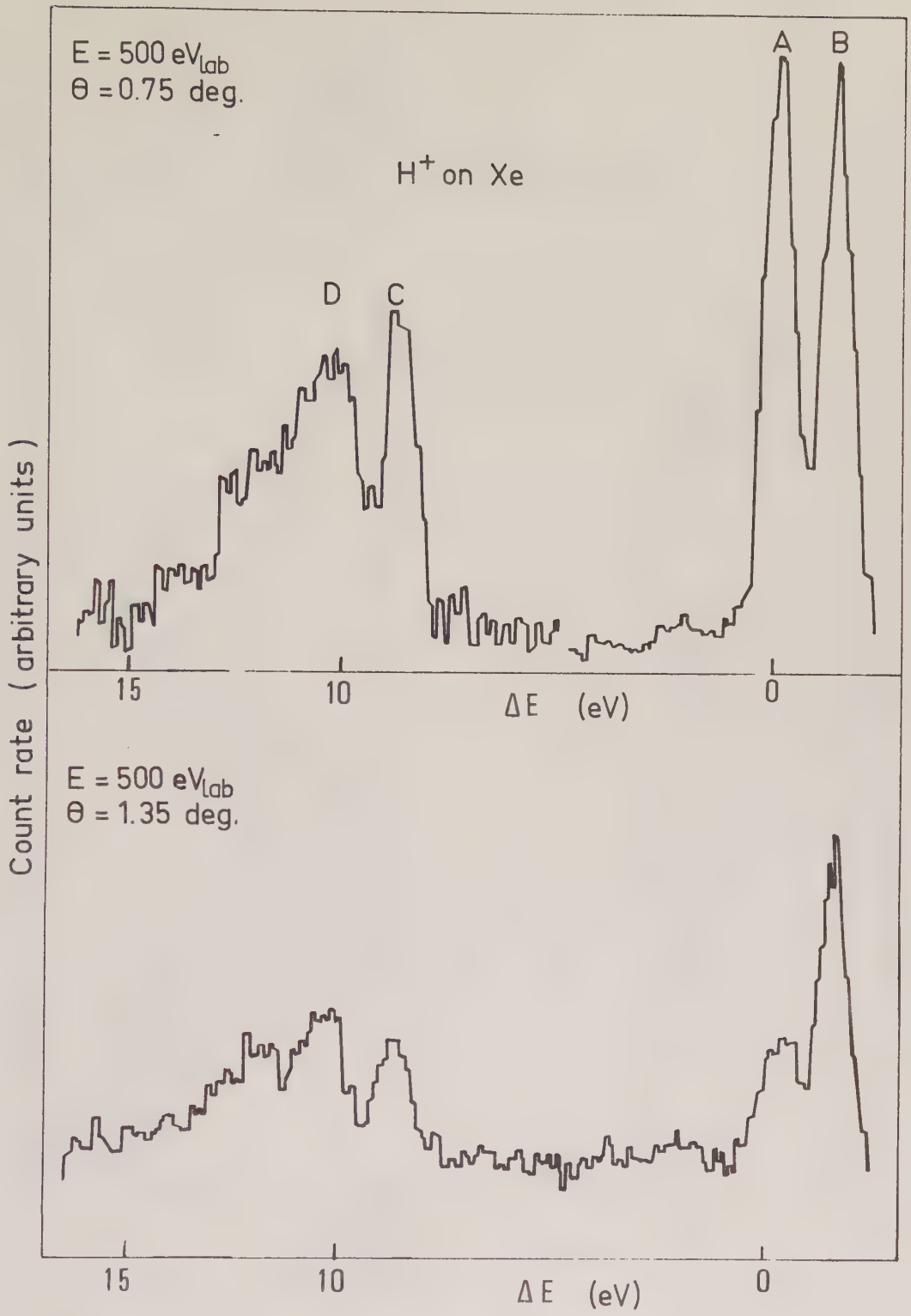



Fig. II.2c. Spectres de perte d'énergie d'atomes d'hydrogène diffusés par des atomes de Xe montrant l'apparition des processus C et D

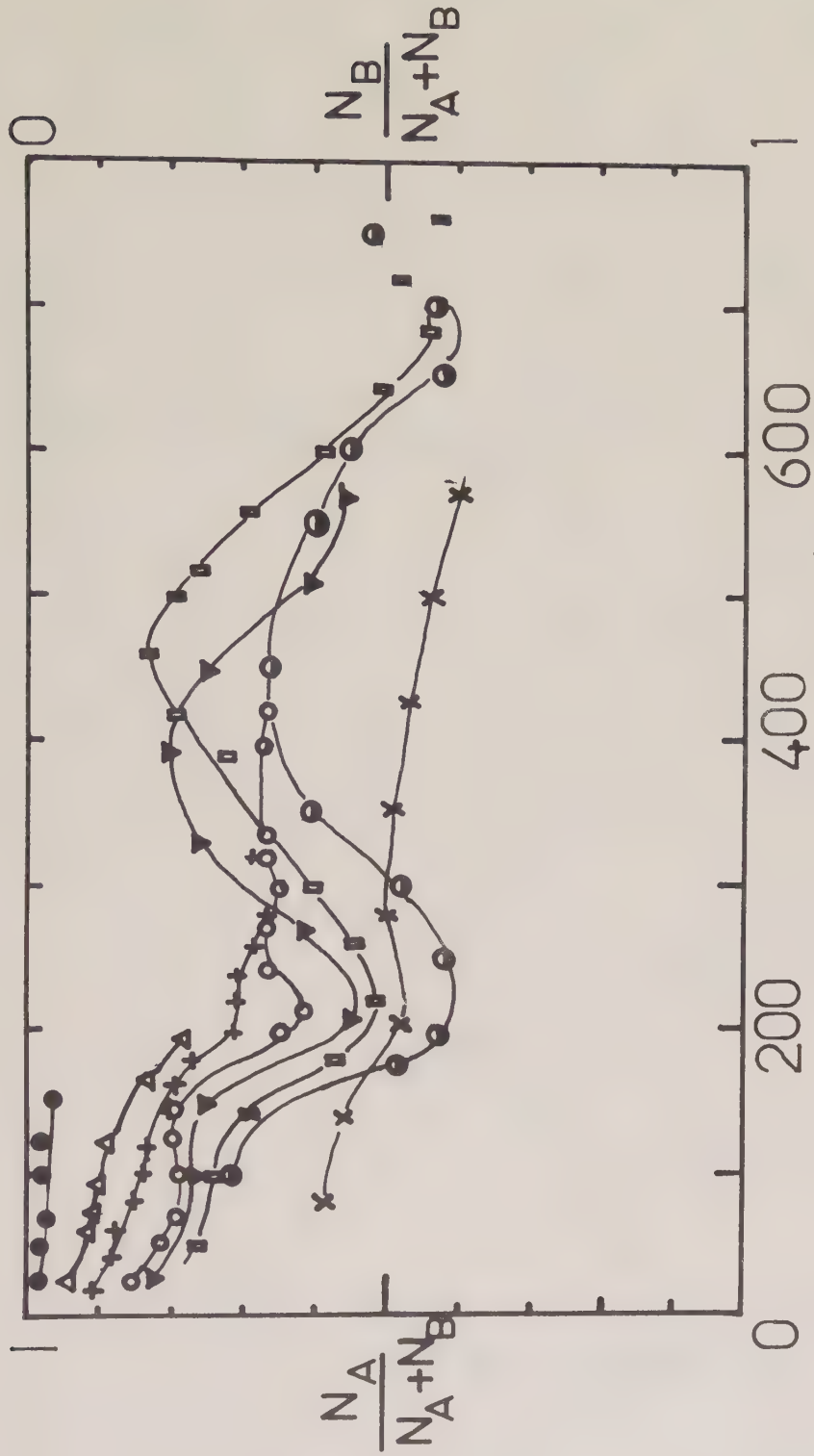



Fig. II.3 - Proportion relative des états $Xe^+(^2P_{1_2})A$ et $Xe^+(^2P_{3_2})B$ formés par échange de charge dans $D^+ + Xe$ en fonction de l'angle réduit. • 120 eV, Δ 150 eV, + 200 eV, o 245 eV
▼ 300 eV, □ 400 eV, ◐ 500 eV, x 712 eV

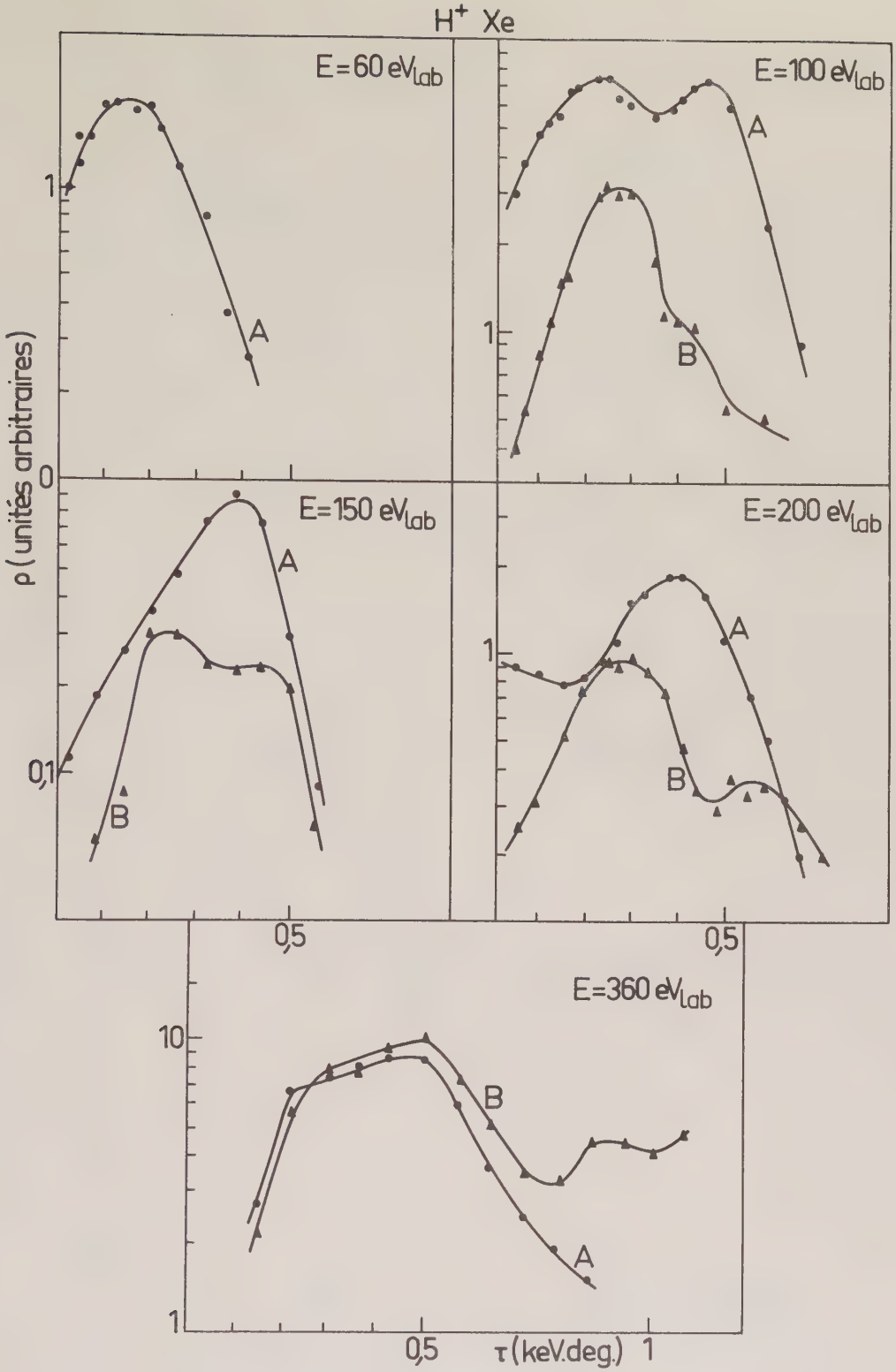



Fig. II.4 - Sections efficaces différentielles réduites à différentes énergies.
• $\rho_A$ ▲ $\rho_B$.

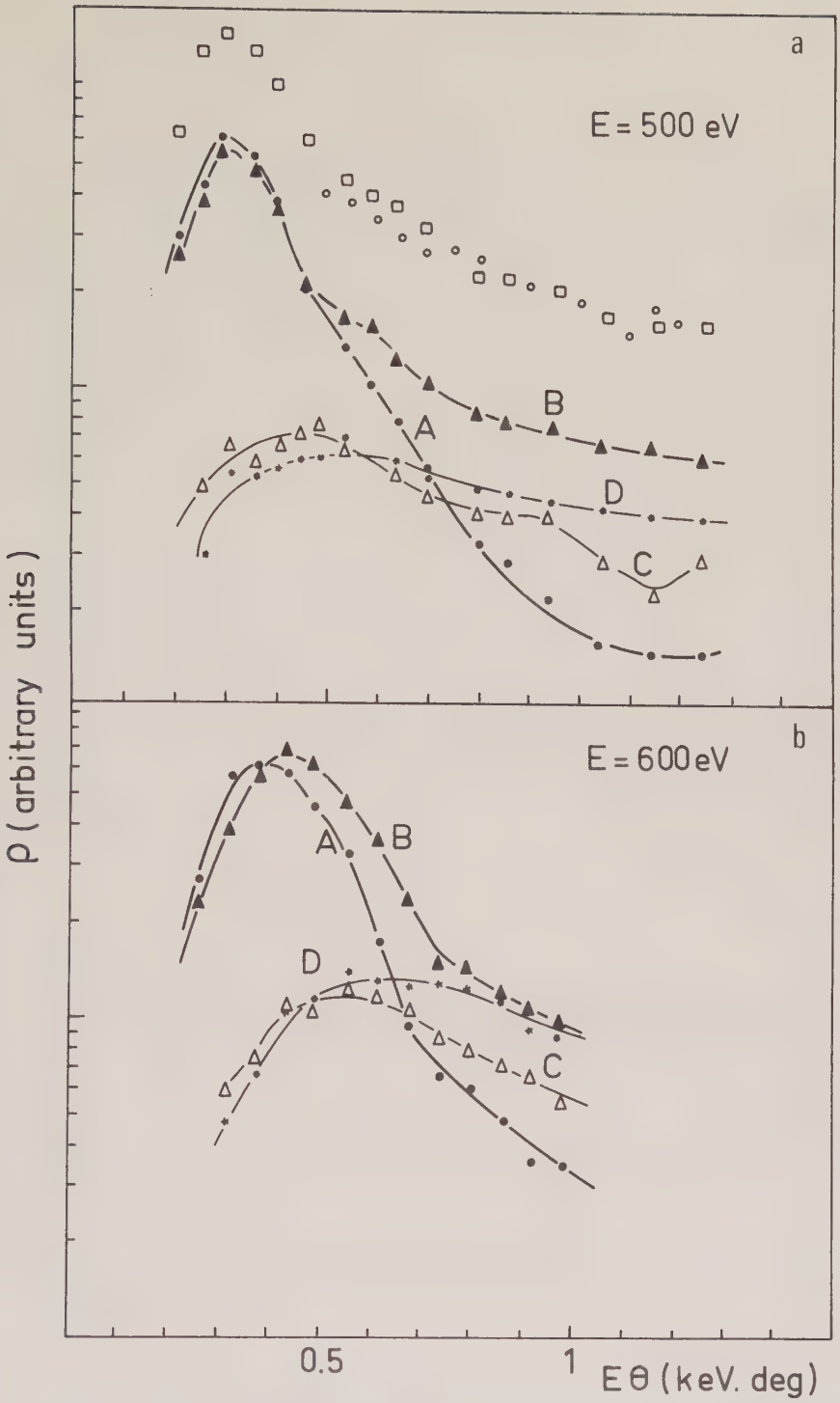



Fig. II.5 - Sections efficaces différentielles réduites montrant l'importance relative des processus C(Δ) et D(*).

a) $E_{lab}$ = 500 eV

□ : somme $\rho_A + \rho_B + \rho_C + \rho_D$

o : résultats d'Abignoli et coll. (1972)

b) $E_{lab}$ = 600 eV , même graphisme

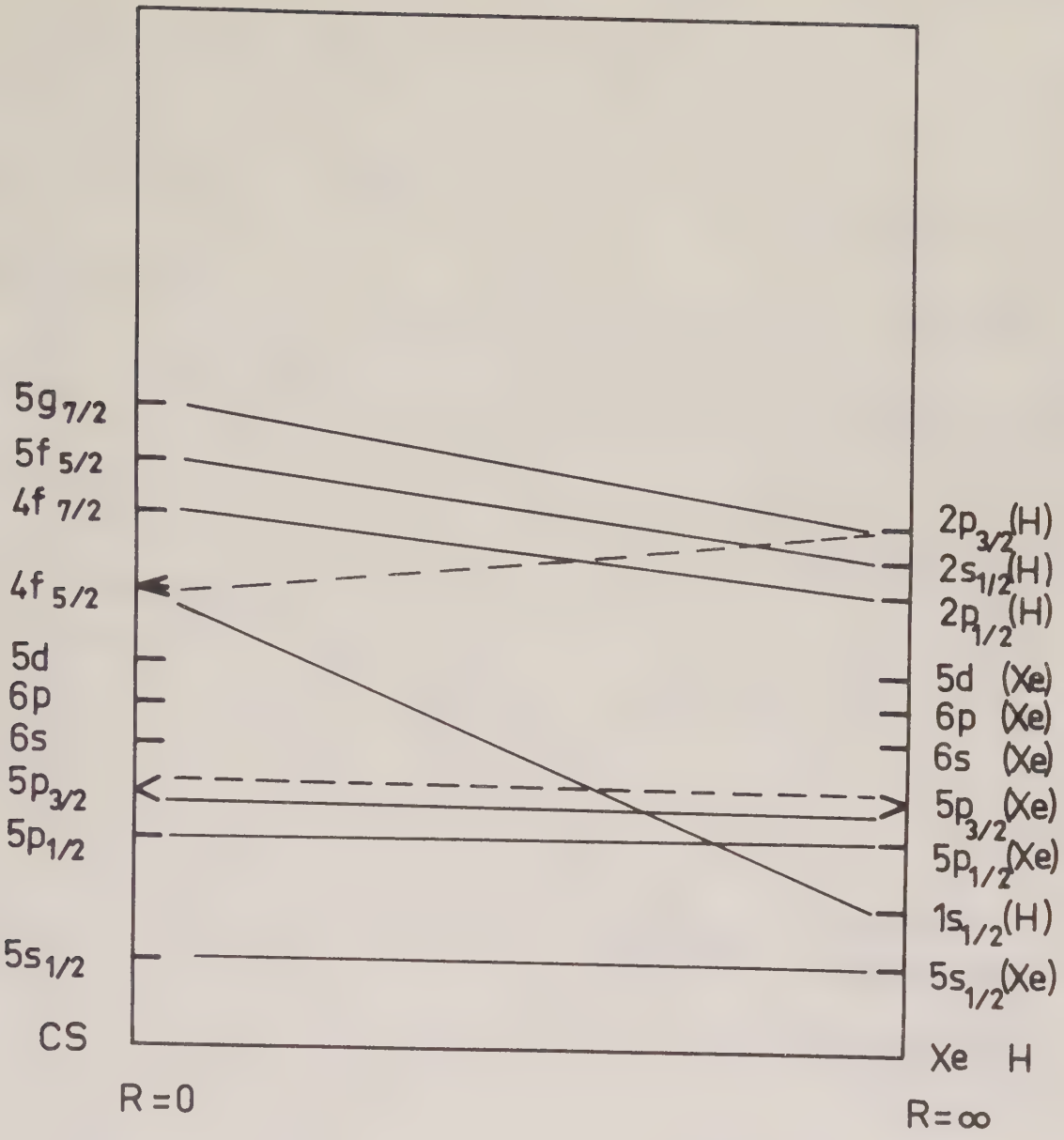



Fig. II.6a. Représentation schématique du diagramme de corrélation diabatique d'orbitales.
—— $\omega = \frac{1}{2}$ --- $\omega = \frac{3}{2}$ .

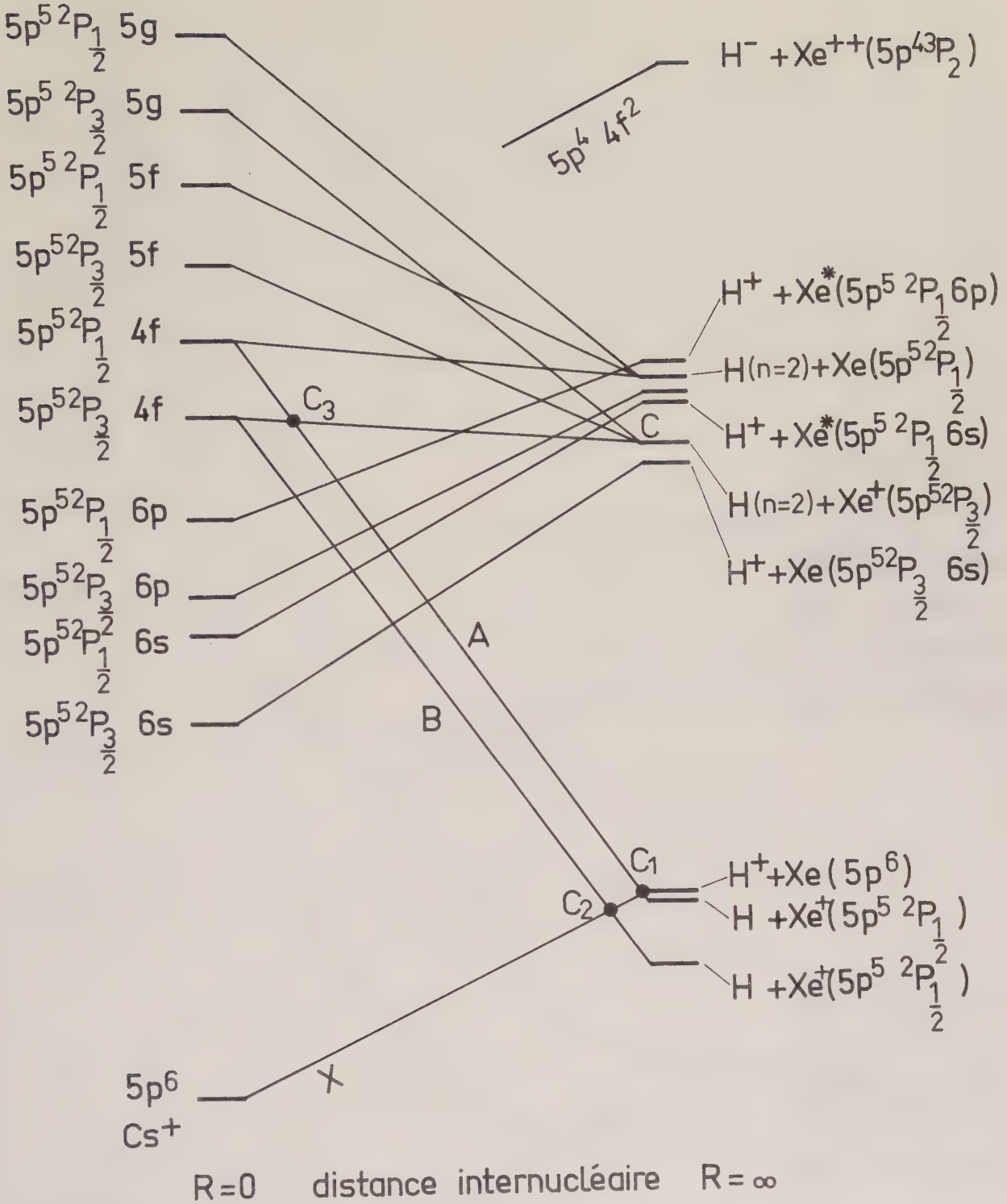



Fig. II.6b. Représentation schématique du diagramme de corrélation diabatique d'états.

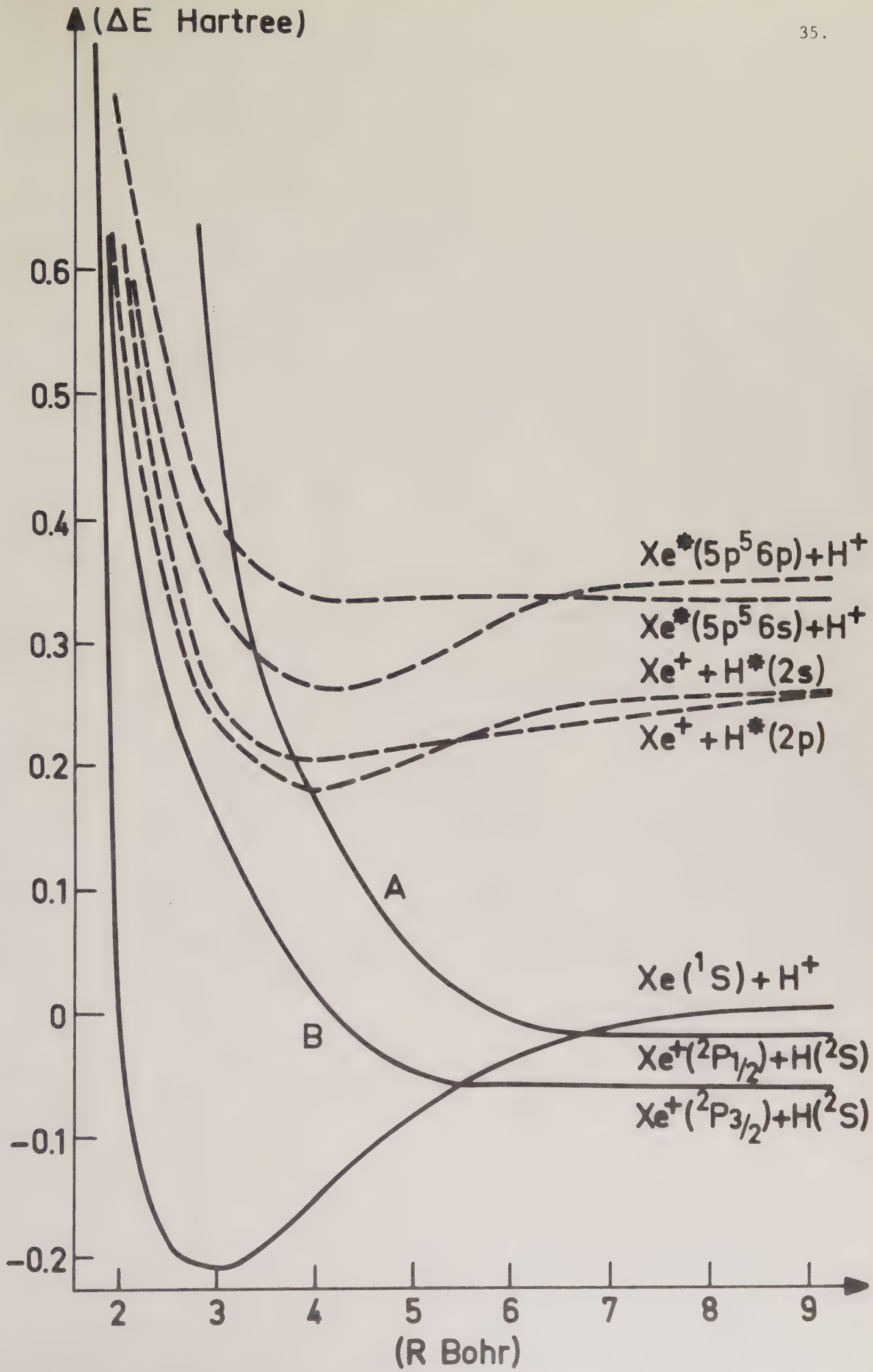



Fig. II.7 - Courbes de potentiel (Xe $H^+$). Calcul LCAO-SCF, Kubach et Sidis (1973)

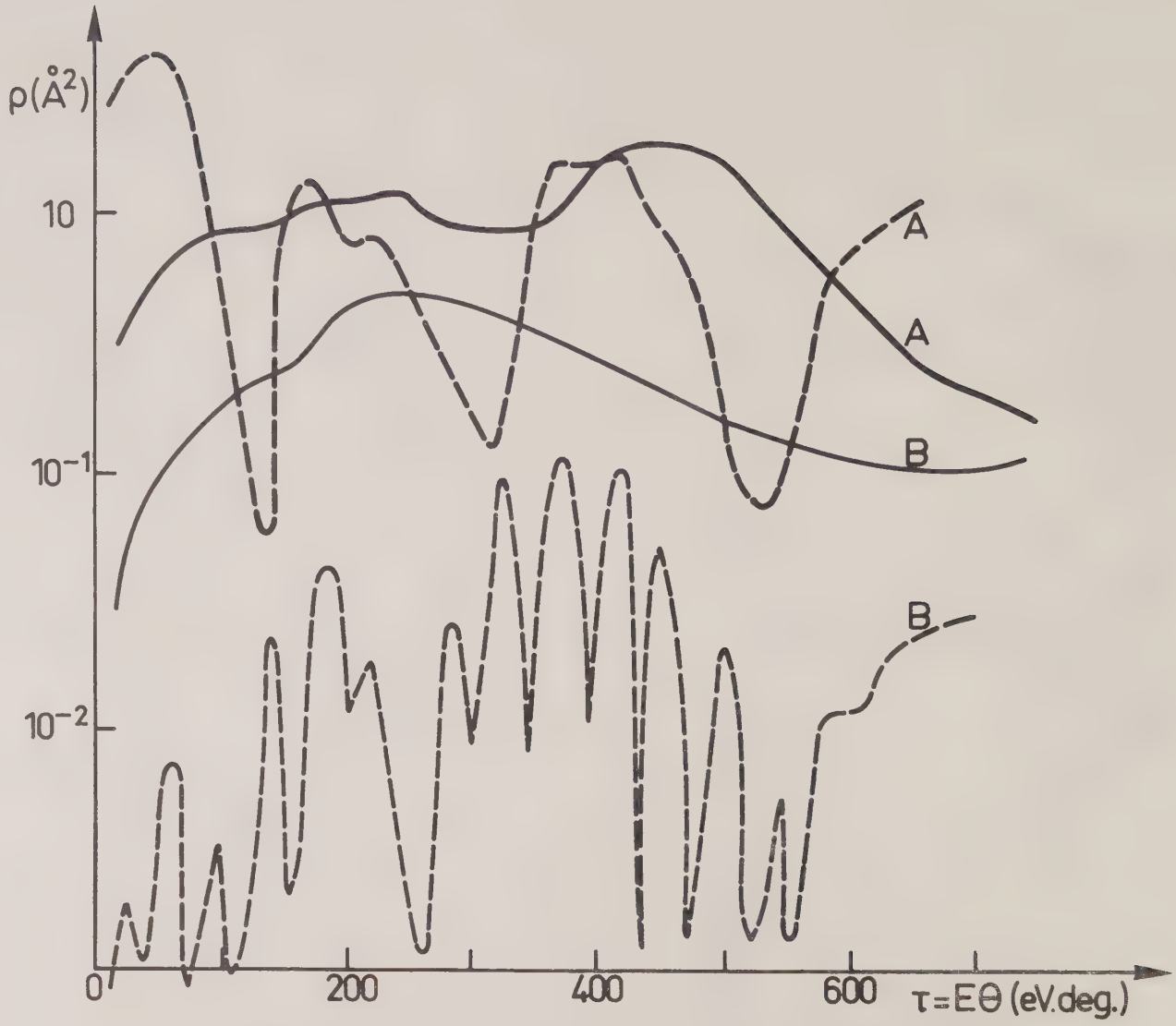



Fig. II.8 - Section efficace différentielle réduite pour E = 100 eV

—— Résultat expérimental, --- résultat théorique, Kubach et coll(1976 )

Les résultats expérimentaux sont arbitrairement normalisés aux résultats théoriques à τ = 400 eV deg. pour le processus A.

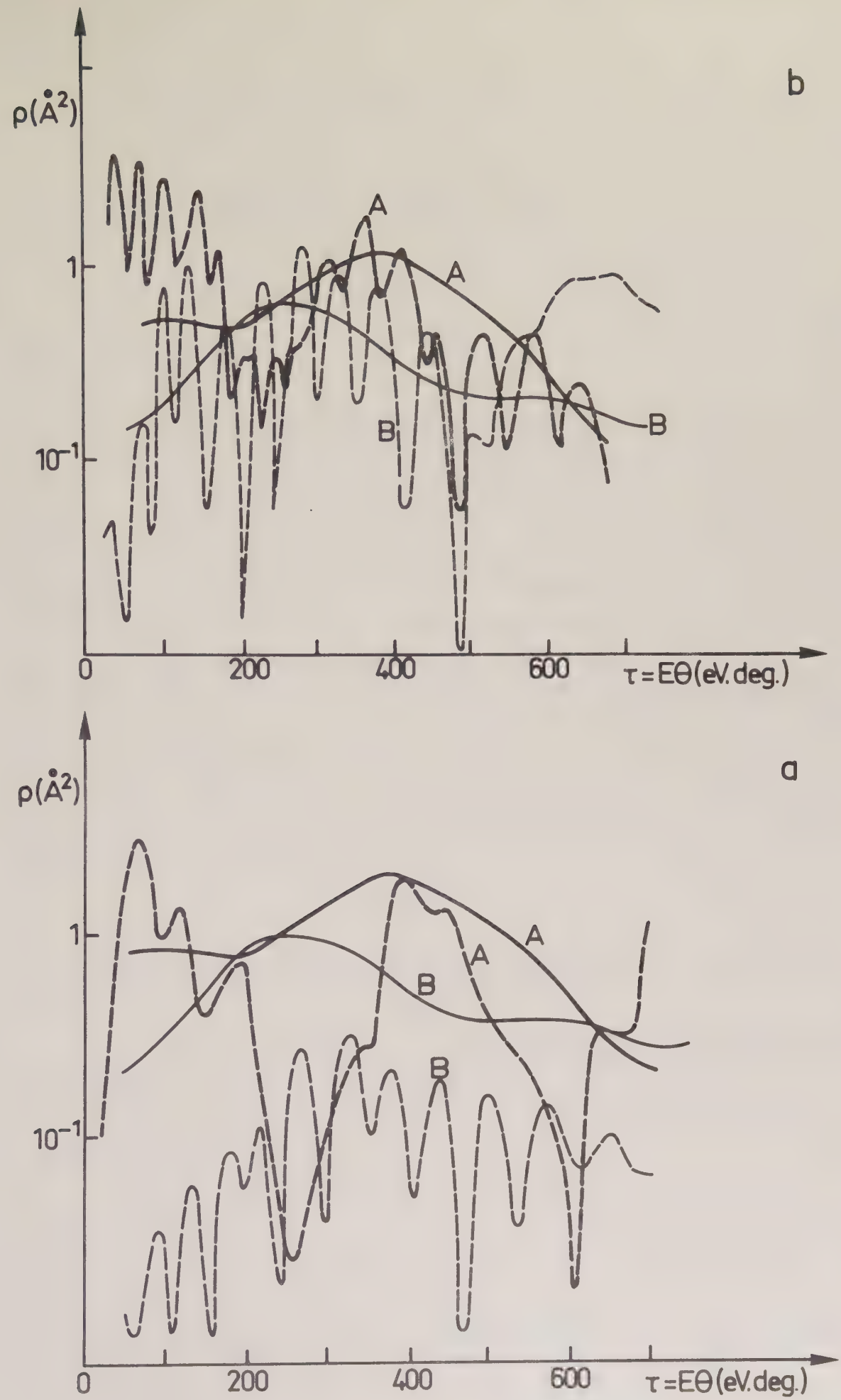



Fig. II.9 - Sections efficaces différentielles réduites pour E = 200 eV.

a) —— résultat expérimental. --- calcul LZS

b) —— résultat expérimental. ---- calcul quantique

# CHAPITRE III

## ECHANGE DE CHARGE DANS LE SYSTEME $H^+ + Kr$

### III.1. INTRODUCTION

Contrairement au cas du système $H^+ + Xe$, la réaction d'échange de charge pour le système $H^+ + Kr$ est endothermique. La différence d'énergie entre les niveaux $H^+ + Kr\ (4p^6)$ et $H(1s) + Kr^+\ (4p^5)$ est faible. Le diagramme de corrélation diabatique tel qu'il a été décrit par Abignoli et coll. 1972) montre que l'état correspondant à la voie d'entrée $H^+ + Kr(4p^6)$ ne croise pas l'état correspondant à la voie d'échange de charge la plus basse $H + Kr^+\ (4p^5)$. Ces deux états sont parallèles à grande distance internucléaire. On peut alors envisager le mécanisme collisionnel dans le cadre d'un modèle quasi-résonant d'échange de charge Demkov (1968), Crothers (1973). L'importance de la section efficace totale d'échange de charge obtenue expérimentalement Stedeford et Hasted (en accord avec les calculs de Rapp et Francis (1962) ) suggèrent que les transitions auront lieu à grande distance internucléaire ce qui est confirmé par l'analyse de Johnson et coll. (1972) basée sur des potentiels modèles.

### III.2. IDENTIFICATION DES PROCESSUS SE PRODUISANT LORS DE LA COLLISION

La fig. III1 présente les spectres de perte d'énergie des atomes de krypton pour diverses valeurs de l'angle et de l'énergie de collision E. On peut y distinguer deux pics A et B correspondant aux réactions de simple échange de charge:

A $\quad H^+ + Kr(4p^6) \longrightarrow H(1s) + Kr^+(4p^5\ {}^2P^o_{3/2}) \qquad \Delta E = 0,40$ eV

B $\quad H^+ + Kr(4p^6) \longrightarrow H(1s) + Kr^+(4p^5\ {}^2P^o_{1/2}) \qquad \Delta E = 1,06$ eV

L'amplitude des pics A et B varie avec l'angle réduit $\tau = E\,\theta$. Sur la Fig.III2

est reportée la variation du rapport $\frac{N_B}{N_A + N_B}$. Contrairement à ce qui apparait sur la fig. II3 ce rapport varie peu avec $\tau$. Pour des angles réduits $\tau \geqslant 200$ eV deg. outre l'échange de charge simple on peut observer l'échange de charge avec excitation soit de l'atome d'hydrogène soit de l'ion $Kr^+$ suivant les réactions:

C $$H^+ + Kr(4p^6) \longrightarrow H(n = 2) + Kr^+(4p^5\ ^2P^o_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}) \quad , \quad \Delta E = 10,60 \text{ eV}$$

D $$\begin{cases} H^+ + Kr(4p^6) \longrightarrow H(n = 3) + Kr^+(4p^5\ ^2P^o_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}) \quad , \quad \Delta E = 12,45 \text{ eV} \\ H^+ + Kr(4p^6) \longrightarrow H(n = 4) + Kr^+(4p^5\ ^2P^o_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}}) \quad , \quad \Delta E = 13,10 \text{ eV} \\ H^+ + Kr(4p^6) \longrightarrow H(n = 1) + Kr^+(4s4p^6\ ^2S_{\frac{1}{2}}) \quad , \quad \Delta E = 13,90 \text{ eV} \end{cases}$$

## III.3. SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES (S.E.D.)

Nous avons reporté sur la fig.III4les sections efficaces différentielles $\rho_A$ et $\rho_B$ correspondant aux processus A et B, en fonction de l'angle réduit $\tau$. $\rho_A$ et $\rho_B$ présentent des structures qui avaient également été observées par Fleischmann et Young (1967).

Les structures observées sont dues aux interférences analogues à celles qui apparaissent dans le cas de croisements de courbes de potentiel (modèle LZS). Dans le cas où les courbes de potentiel sont parallèles et séparées par un faible défaut d'énergie (cas du système $H^+ + Kr$) les transitions sont dues à un couplage semi-localisé dont un modèle a été donné par Demkov (voir paragraphe I 1). D'autre part la courbe de potentiel correspondant à la voie d'entrée présente un puits de potentiel. La présence de ce puit crée un système d'oscillations "arc en ciel" apparaissant à des angles réduits $\tau \leqslant 350$ eV deg. Champion et coll.(1970) ont également observé des oscillations "arc en ciel" pour les mêmes valeurs de l'angle réduit. La composante haute fréquence de ces dernières oscillations n'est pas observée expérimentalement à cause de la résolution angulaire finie de l'appareil. Ce lissage des courbes a déjà été noté au chapitre II dans le cas du système $H^+ + Xe$. L'absorption des voies d'échange de charge les plus basses causée par l'ouverture des voies excitées inférieures fait que l'on n'observe pas un nombre plus important d'oscillations. Pour E = 100 eV et E = 200 eV nous avons pu comparer nos résultats à ceux de Fleischmann et Young (1967).

Les figures III4 a) et c) montrent la comparaison de leurs résultats à la somme $\rho_A + \rho_B$. L'accord est satisfaisant dans les limites de l'imprécision de la résolution angulaire des deux expériences.

La fig.III4 montre aussi que les sections $\rho_A$ et $\rho_B$ restent d'amplitude différente quand $\tau$ varie pour des énergies comprises entre 100 eV et 330 eV. Ce décalage d'ordre de grandeur entre $\rho_A$ et $\rho_B$ n'a pas été observé dans le cas du système $H^+ + Xe$ Fig.II.4 où au contraire ces SED restent égales quand $\tau$ varie de 150 eV deg. à 500 eV deg. pour des énergies $E > 360$ eV.

Les sections efficaces différentielles $\rho_C$ et $\rho_D$ pour les processus d'échange de charge avec excitation C et D sont reproduites fig.III5 en même temps que les sections efficaces $\rho_A$ et $\rho_B$. $\rho_C$ et $\rho_D$ commencent à apparaitre pour $\tau \geq 200$ eV deg. qui est environ la moitié de la valeur de $\tau$ pour laquelle $\rho_A$ et $\rho_B$ chutent notablement du fait de l'ouverture des voies excitées supérieures. Ceci a déjà été observé pour le cas du système $H^+ + Xe$ et peut s'expliquer de la même manière par le calcul de la fonction de déflexion classique.

L'interprétation des résultats expérimentaux peut se faire comme précédemment à l'aide du diagramme de corrélation diabatique d'orbitales. Ce diagramme est construit, comme pour le système $H^+ + Xe$, en conservant le nombre de noeuds de la fonction radiale n-l-1 ainsi que la projection du vecteur $\vec{j}$ (moment cinétique total de l'électron le long de l'axe internucléaire). La caractéristique essentielle de ce diagramme est outre la promotion de l'orbitale 1s de l'hydrogène, l'absence de croisements entre les orbitales 1s de l'hydrogène et l'orbitale 4p (dernière orbitale occupée) du du krypton. Ceci entraine dans le diagramme d'états Fig.III5b le non croisement entre la voie d'entrée correspondant à l'état $H^+ + Kr(4p^6\ ^1S)$ et les voies d'échange de charge les plus basses correspondants aux états $H(1s) + Kr^+(4p^5\ ^2P_{\frac{3}{2}},\ \frac{1}{2})$.

On notera aussi que les voies correspondantes aux états $H(n = 2) + Kr^+(4p^5\ ^2P_{\frac{3}{2}},\ \frac{1}{2})$ sont peuplées par des transitions ayant lieu en des points de croisements situés à plus courte distance internucléaire. Ce qui explique les seuils angulaires observés pour l'observation de ces processus.

## III.4. COMPARAISON AVEC LES SECTIONS EFFICACES CALCULEES PAR KUBACH ET SIDIS

Ces auteurs (1976) ont calculé les courbes de potentiel pour le système $(KrH)^+$ dans l'approximation LCAO - STO - MO - SCF en utilisant les mêmes techniques que pour $(XeH)^+$ (1973). L'état d'entrée X de symètrie $^1\Sigma^+$ de configuration électronique $(\ldots 8\sigma^2, \ldots 4\pi^4, \ldots 1\delta^4)$ a été calculé en partant de la base atomique donnée par Clementi à laquelle ont été ajoutées les orbitales excitées du krypton. La base atomique décrivant l'atome d'hydrogène était celle donnée par Peyerimhoff. Pour chaque valeur de R, les états excités décrits par de simples configurations étaient obtenus dans l'approximation des orbitales virtuelles. L'état I correspond à la configuration électronique $(\ldots 8\sigma^2, 9\pi^3, 4\pi^4 \ldots 1\delta^4)$. Les courbes de potentiel/reproduites Fig.III7. La courbe de l'état X se dissociant à l'infini en $H^+ + Kr(4p^6)$ se rapproche pour R grand de la courbe de l'état I, également de symètrie $^1\Sigma^+$ se dissociant à l'infini en $H + Kr^+(4s^2 4p^5, {}^2P^o)$.

Les états SCF déduits de ce calcul interagissent principalement par un couplage radial important ce qui rend difficile le calcul de la section efficace d'échange de charge. Kubach et Sidis (1976) ont adapté à ce problème de collision une approche atomique appelée "Projected Valence Bond" qui est surtout valable dans la région $R < 4$ Bohr . Cette méthode consiste à construire de simples configurations d'orbitales atomiques de Kr et de H; pour rendre ces configurations mutuellement orthogonales, ils ont préalablement projeté les orbitales de H sur le sous-espace orthogonal à celui sous-tendu par les orbitales occupées du krypton dans son état fondamental, de sorte que par essence ces nouveaux états ne sont pas couplés radialement. Les courbes de potentiel dans cette nouvelle représentation sont reportées Fig.III 8. La seule interaction entre ces nouveaux états est alors de nature électronique. Ces auteurs ont d'ailleurs montré que l'interaction $H_{XI}$ pouvait être approximée par une fonction analytique exponentielle, en accord avec le modèle de Demkov. En admettant que la transition a principalemnt lieu à une distance internucléaire Rc tel que:

$$H_{XI}(Rc) = \tfrac{1}{2}\,\Delta\epsilon$$

$\Delta\epsilon$ étant la séparation à R grand, ils déduisent que la région de transition se situe aux alentours de 7 Bohrs. Ceci est en accord avec les résultats de Johnson et coll.(1972) qui déduisent Rc d'une expression empirique de l'interaction qui est censée reproduire le puits de potentiel présent dans la courbe de potentiel représentant la voie d'entrée.

Pour rendre compte du couplage spin-orbite, Kubach et Sidis (1976) ont procédé de la même manière que dans le cas du système $H^+ + Xe$. L'hamiltonien électronique total $H_{el} + H_{so}$ a été diagonalisé dans le sous-espace constitué par l'état $^1\Sigma^+$ (appelé I) l'état le plus bas de symètrie $^3\Sigma^+$ et les états $^{3,1}\Pi$.
Les courbes de potentiel ainsi déterminées sont représentées sur la Fig. III.8. Les sections efficaces calculées pour E = 100 eV et E = 200 eV sont représentées sur les Fig III.9 et III.10 confrontées aux résultats expérimentaux montrent un accord satisfaisant.

## III.5. CONCLUSION

Dans le cas du système $H^+ + Kr$ le mécanisme d'échange de charge est une transition semi-localisée située à moyenne distance internucléaire (modèle Demkov). Les oscillations observées sont de type Stueckelberg et ne sont pas essentiellement différentes de celles qui sont observées pour le système $H^+ + Xe$. Nous pouvons remarquer cependant que dans la gamme d'énergie étudiée, le système d'oscillations observé est plus simple que dans le cas $H^+ + Xe$ pour lequel le système d'interférences est plus complexe du fait de la présence du double croisement. C'est sans doute également la raison qui fait que $\frac{\rho_B}{\rho_A}$ soit toujours <1. Cependant l'interprétation des caractéristiques spécifiques à $H^+ + Kr$ n'est pas évidente, en effet les transitions semi localisées dans $H^+ + Kr$ ont lieu dans la même région de distances internucléaires que les croisements dans le système $H^+ + Xe$.

L'étude que nous avons entreprise a permis de mettre en évidence les sections efficaces différentielles pour les deux voies A et B séparément constituant un support à l'étude théorique, entreprise par Kubach et Sidis, des couplages entre les états mis en jeu. Nous avons également mis en évidence l'excitation de l'atome d'hydrogène ou de l'ion $Kr^+$ qui se produit par dépeuplement des voies d'échange de charge les plus basses A et B.

REFERENCES DU CHAPITRE III

CHAMPION, R.L., DOVERSPIKE, L.D., RICH, W.G., et BOBBIO, S.M. 1970
Phys. Rev. A2 2327 - 2334

CROTHERS, D.S.F. 1973
J.PHYS.B. Atom. Molec. Phys. 6 1418, 1425

DEMKOV, Y.N. 1964
Sov. Phys. J.E.T.P. 18 138 - 142

FLEISCHMANN, H.H., et YOUNG, R.A. 1967
Phys. Rev. Letters 19 941 - 943

JOHNSON, R.E., CARLSON, C.E., et BORING, J.W. 1972
Chem. Phys. Letters 16 119,122

KUBACH, C., et SIDIS, V. 1973
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 6 L289 - 293

KUBACH, C., et SIDIS, V. 1976
Phys. Rev. A à paraitre

RAPP, D., et FRANCIS, W.E. 1962
J.Chem. Phys. 37 2631 - 2645

STEDEFORD, J.B. et HASTED, J.B. 1955
Proc. Roy. Soc. A227 466

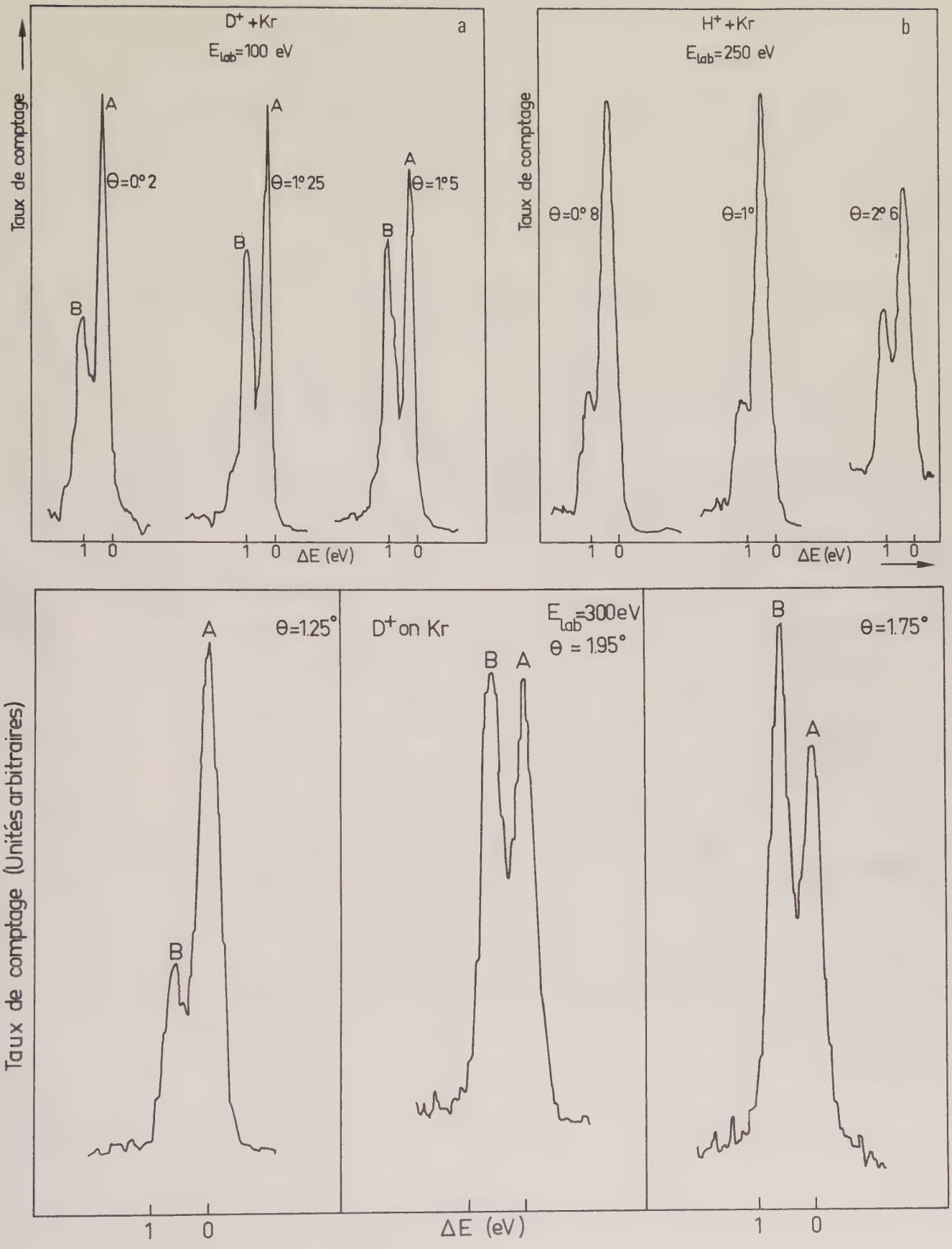



Fig. III.1. Spectres de perte d'énergie d'atomes d'hydrogène diffusés par des atomes de krypton.

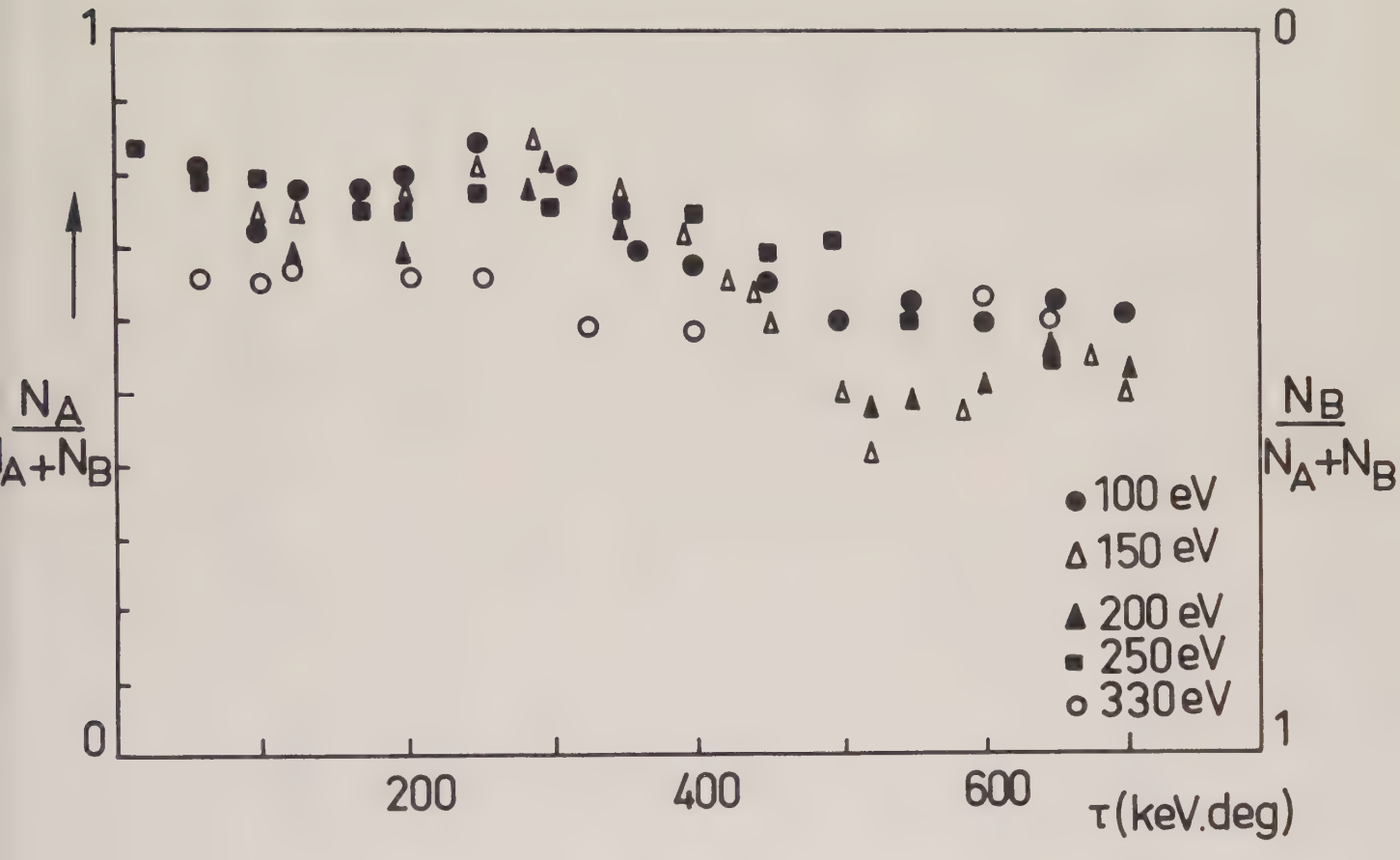



Fig. III.2. Proportion relative des états $Kr^+$ ($^2P_{\frac{1}{2}}$)A et $Kr^+$ ($^2P_{\frac{1}{2}}$)B formés par échange de charge en fonction de $\tau = E\theta$ .

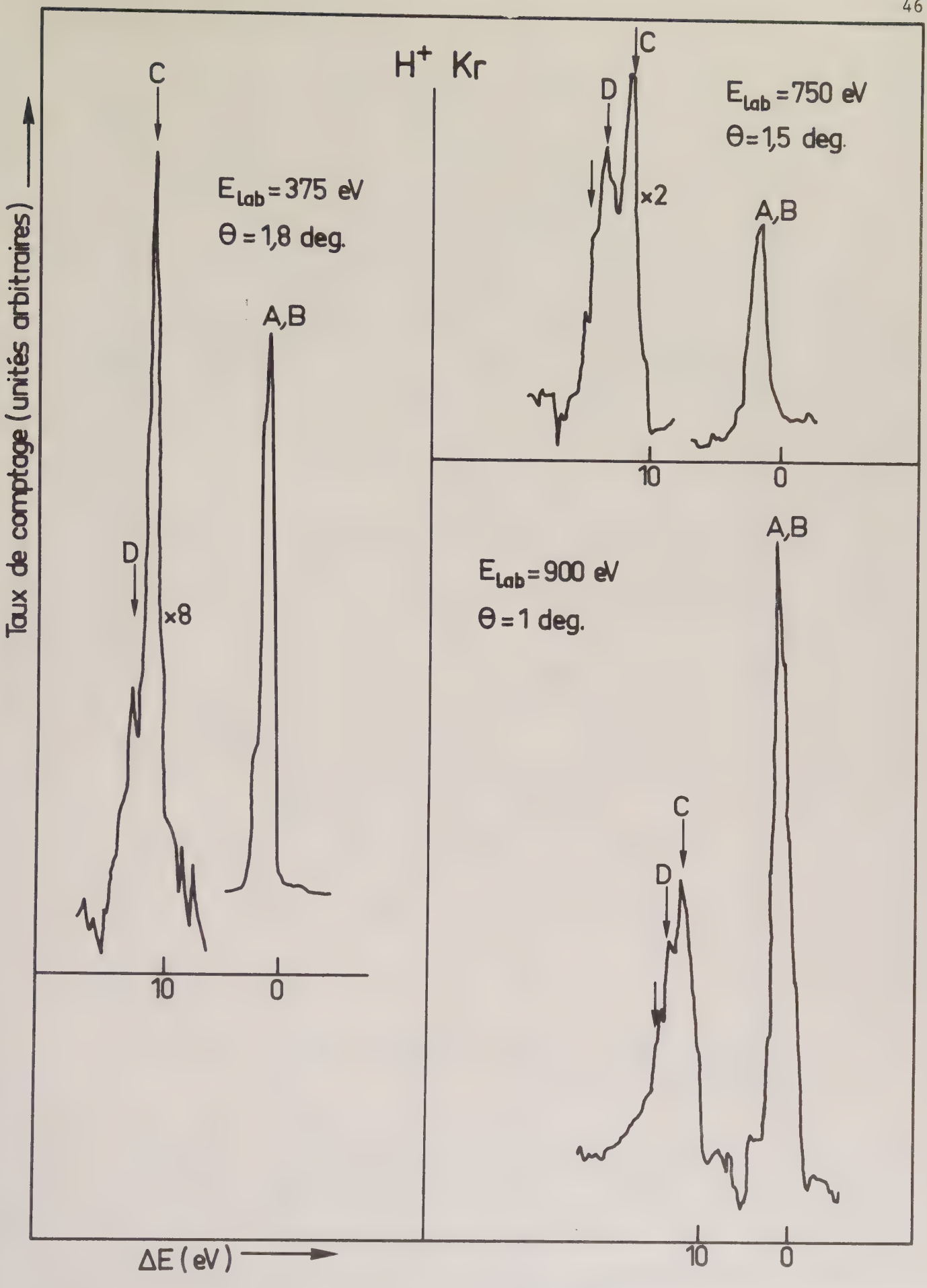



Fig. III.3. Spectres de perte d'énergie montrant l'apparition des processus C et D.

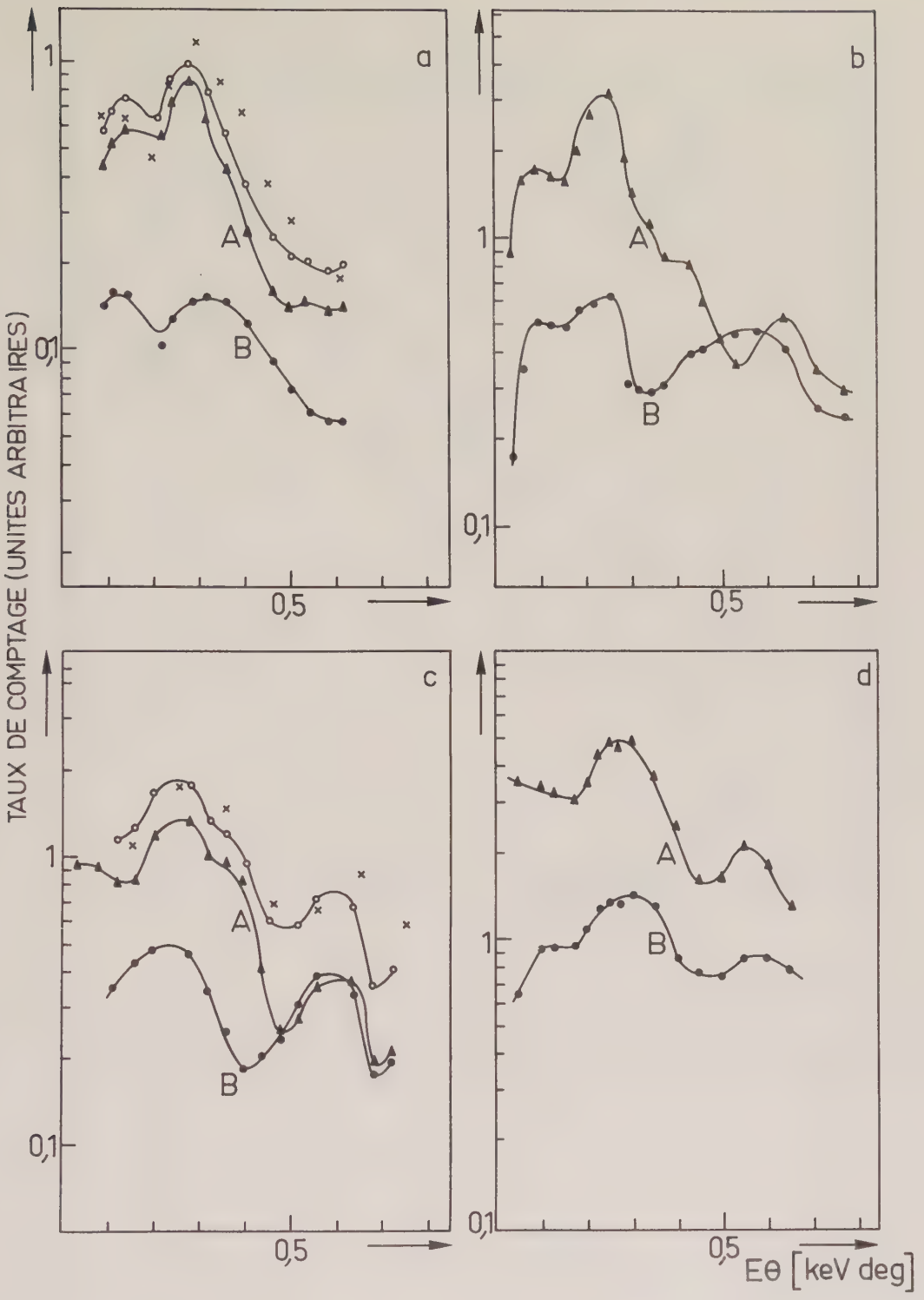



Fig. III.4. Sections efficaces différentielles réduites pour les processus A(▲) et B(•)

a) $E_{lab}$ = 100 eV, o $\rho_A + \rho_B$

x résultats expérimentaux Fleischmann et Young (1967)

b) $E_{lab}$ = 150 eV ; c) $E_{lab}$ = 200 eV même graphisme qu'en a);
d) $E_{lab}$ = 250 ev ;

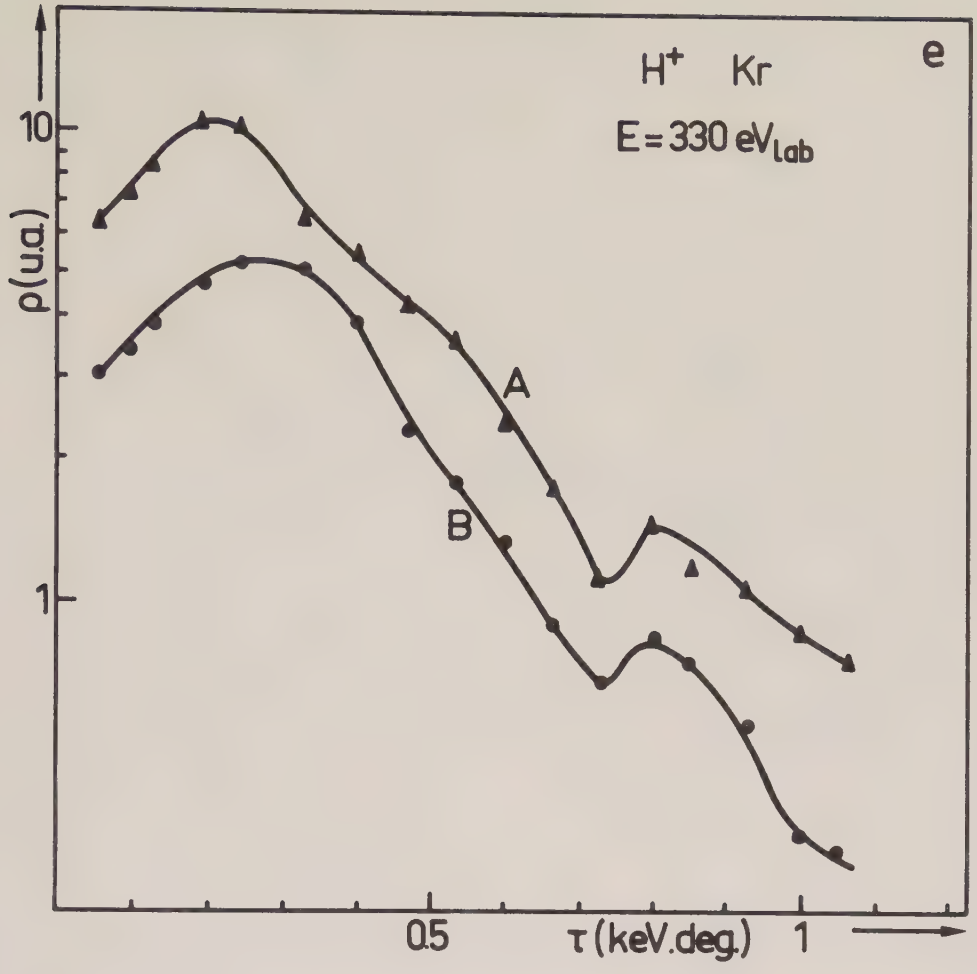



Fig. III.4e. Section efficace différentielle réduite à $E_{lab}$ = 330 eV

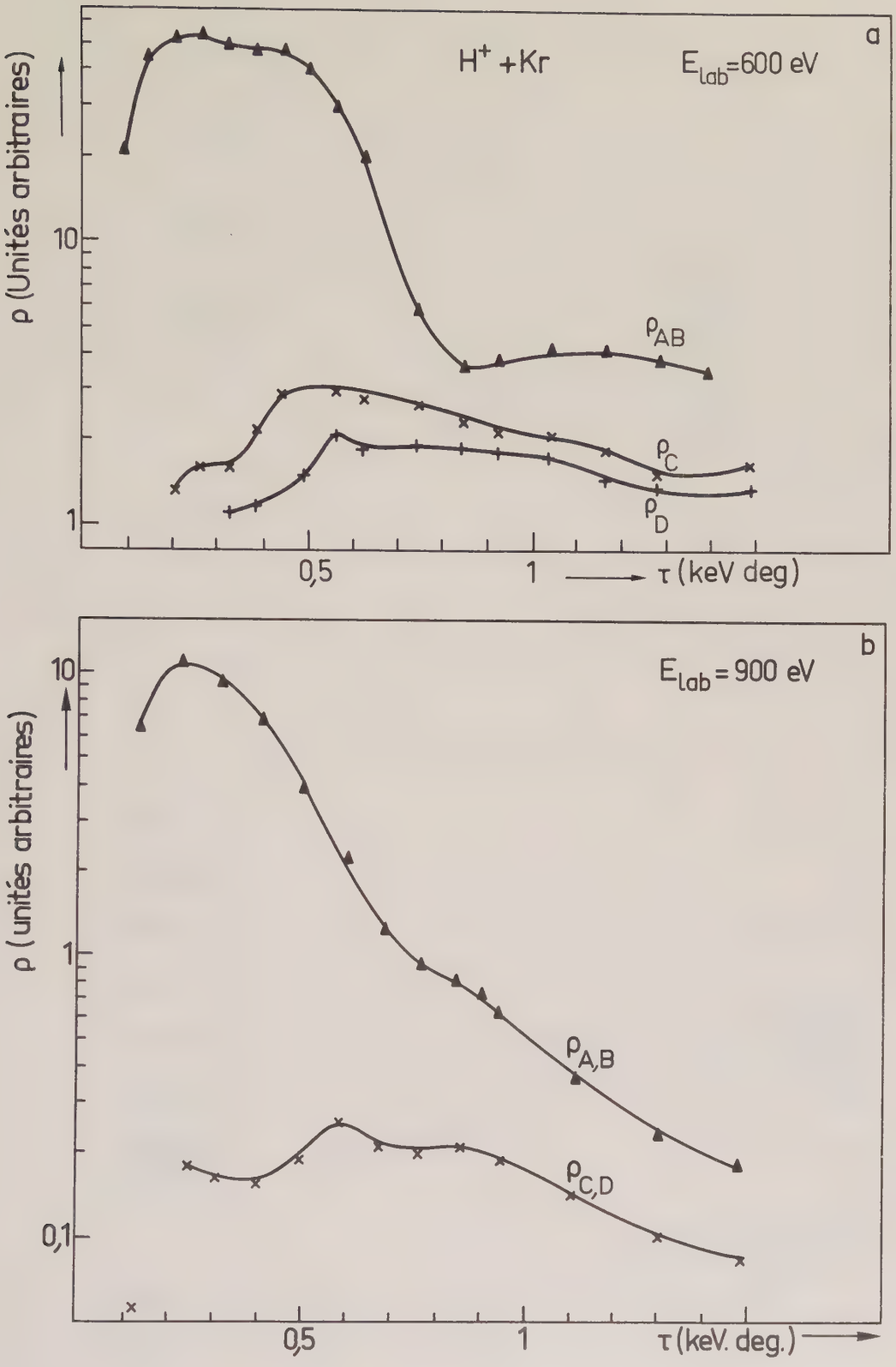



Fig. III.5. Sections efficaces différentielles réduites.
a) $E_{lab}$ = 600 eV ; b) $E_{lab}$ = 900 eV

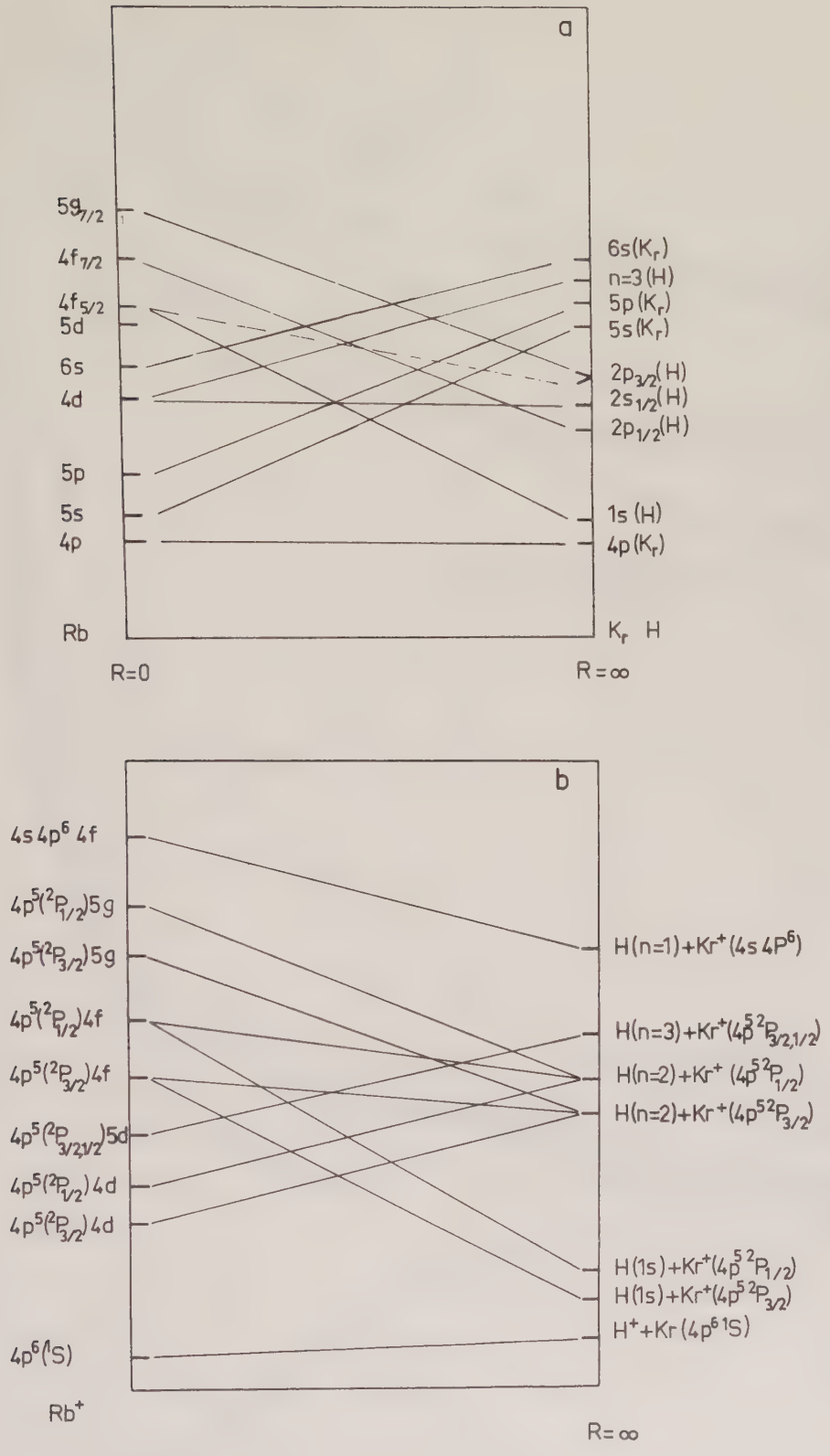



Fig. III.6. Représentation schématique des diagrammes de corrélation diabatique pour le système $H^+ + Kr$.

a) diagramme d'orbitales ; b) diagramme d'états

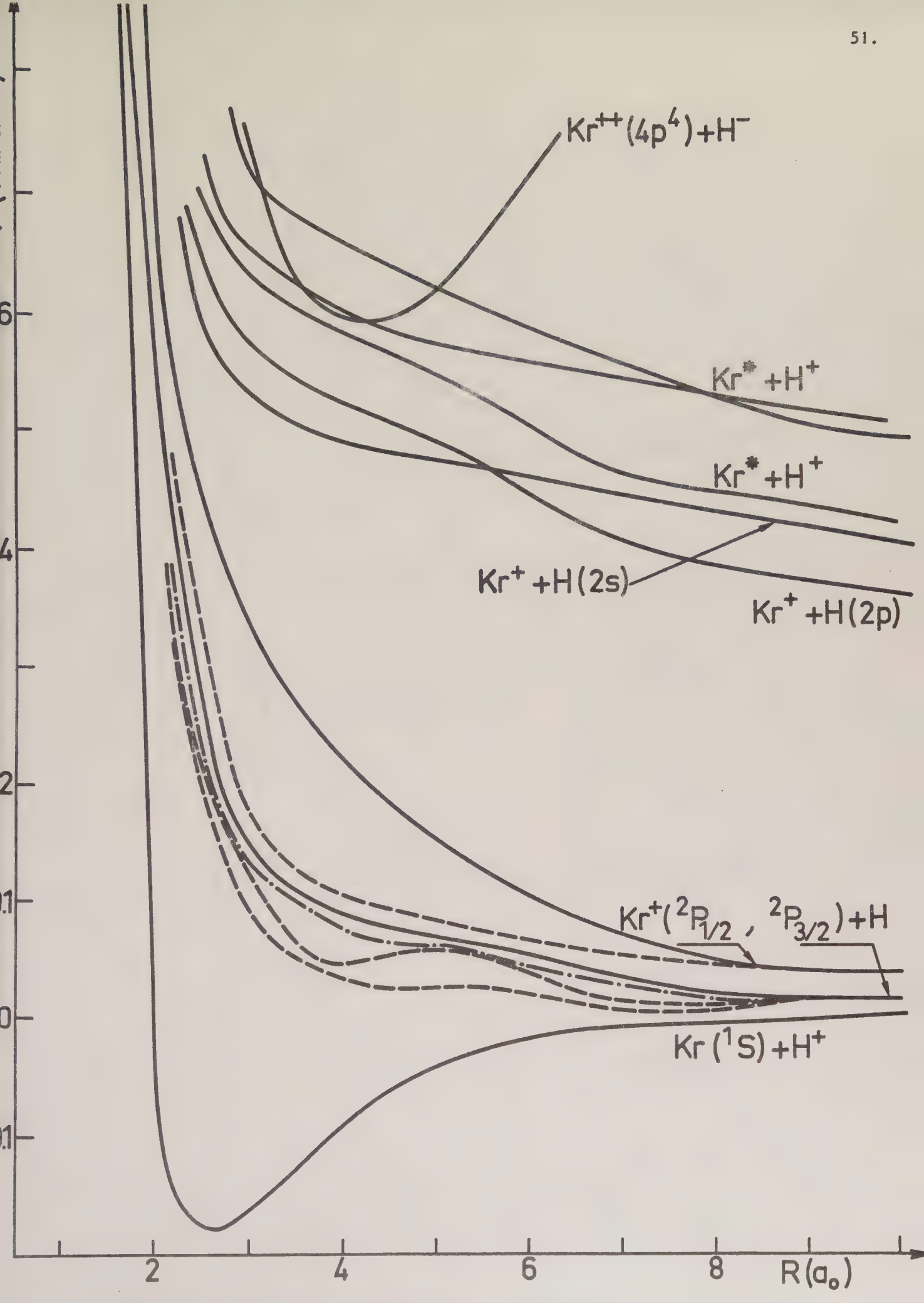



Fig. III.7. Courbes de potentiel calcul LCAO SCF (Kubach et Sidis (1976)

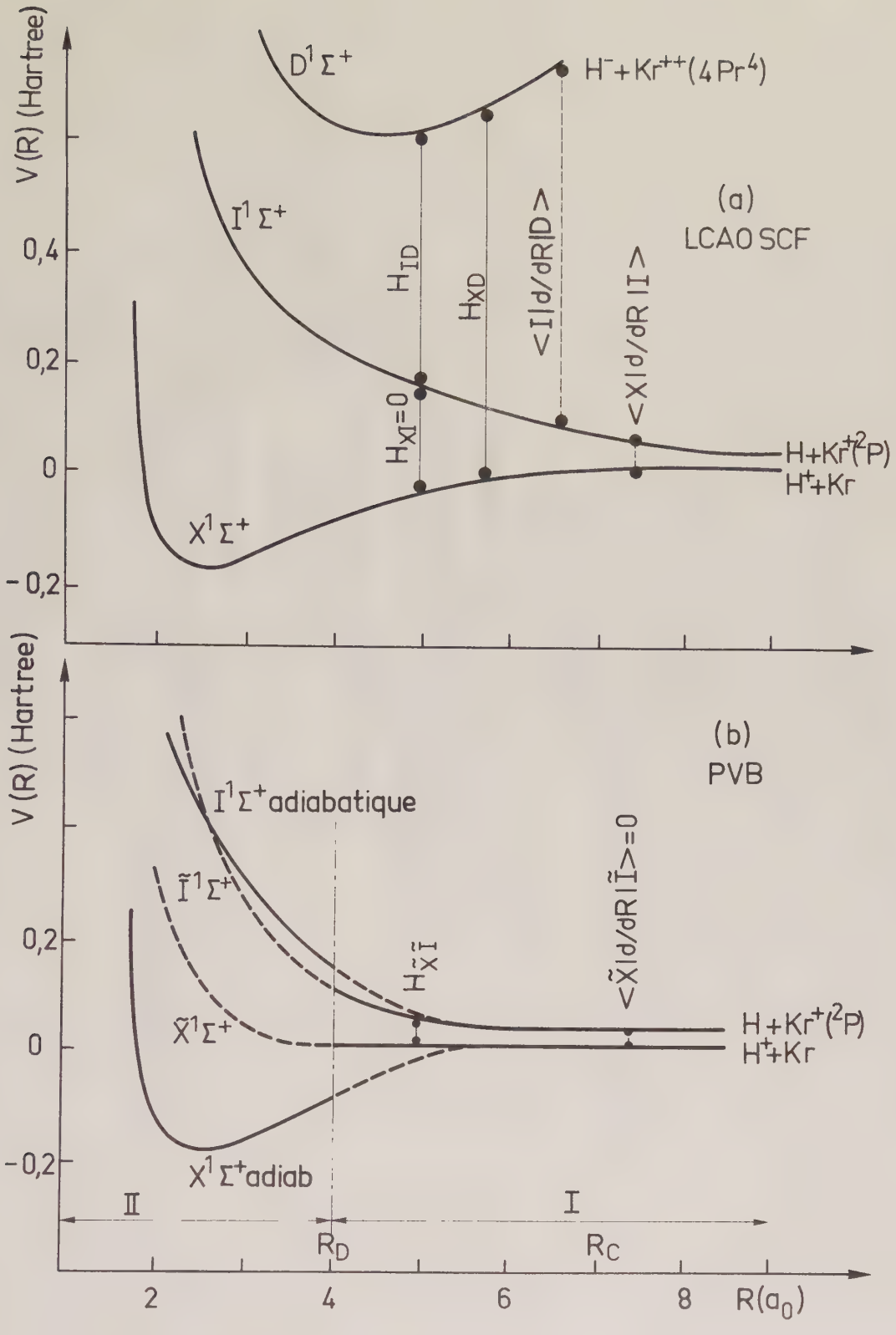



Fig. III.8. Courbes de potentiel et schéma de couplage dans le traitement collisionnel du système $H^+ + Kr$.
a) représentation LCAO - SCF ; b) représentation PVB

Fig. III.9 a- Section efficace différentielle réduite à E = 100 eV
$\rho_A(^2P_{3/2})$ (——) calcul PVB Kubach et Sidis ; ▲ notre résultat expérimental
$\rho_A(^2P_{1/2})$ (– – –) calcul PVB Kubach et Sidis ; ● notre résultat expérimental

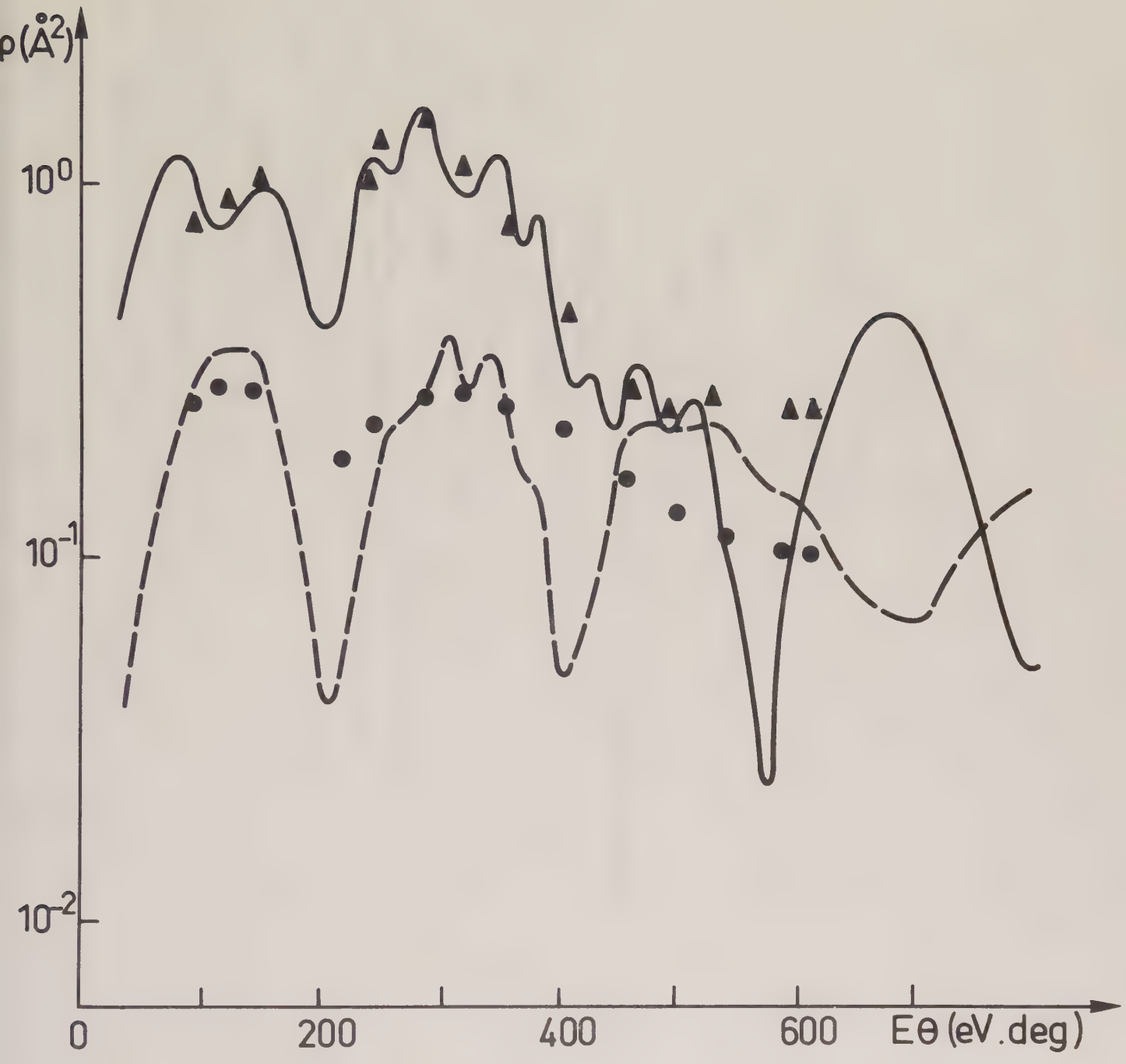



Fig. III.9b- Section efficace différentielle réduite à $E_{lab}$ = 100 eV après convolution ($\Delta\theta$ = 0,2 deg.) des sections efficaces calculées. (même graphisme qu'en III.9a)

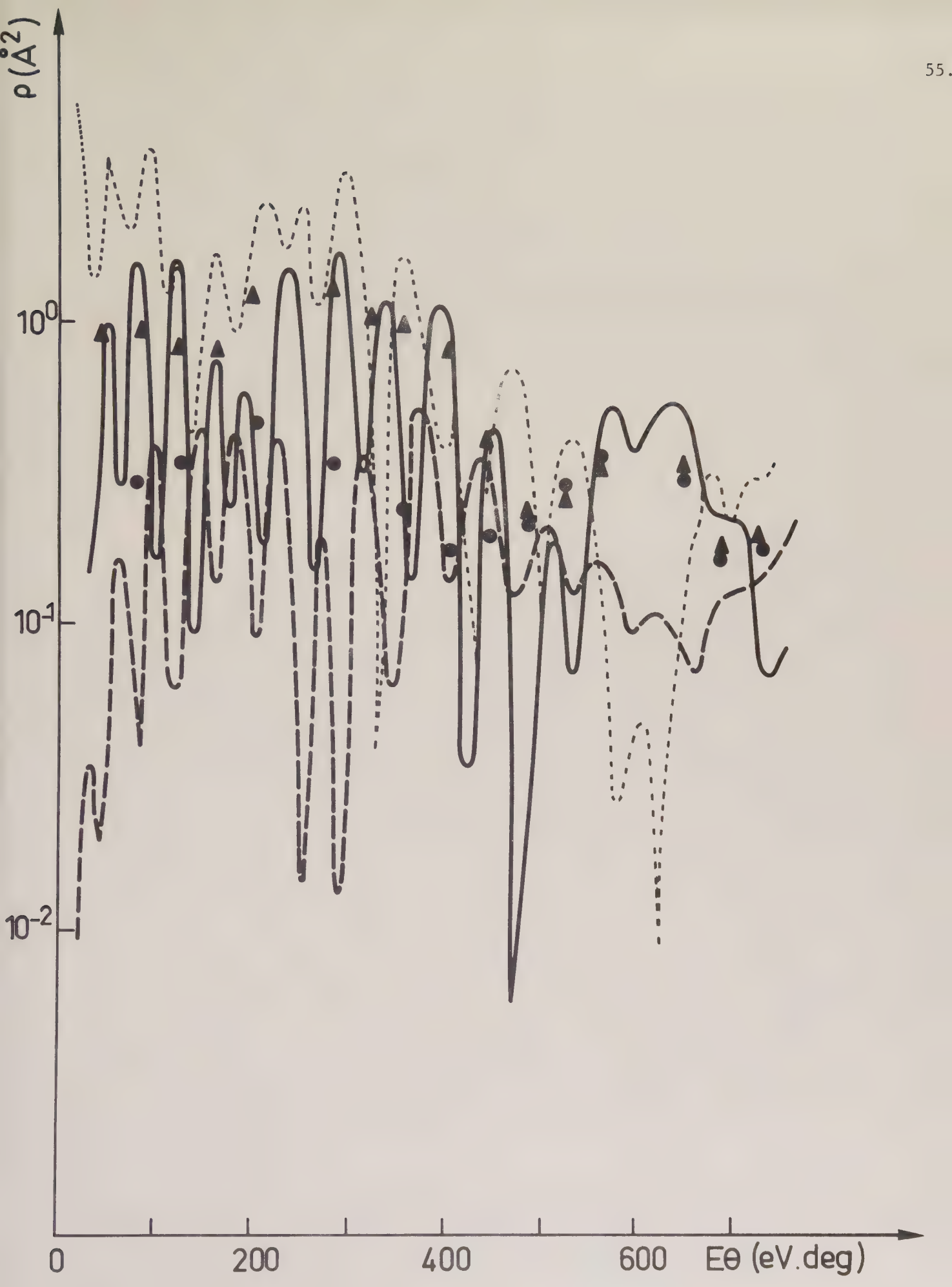



Fig. III.10 - Section efficace différentielle réduite à $E_{lab}$ = 200 eV. Même graphisme qu'en III.9a.

# CHAPITRE IV

## ECHANGE DE CHARGE DANS LES COLLISIONS DE PROTONS SUR DES ATOMES D'ARGON, NEON ET HELIUM.

### IV.1. INTRODUCTION

Les systèmes protons gaz rares légers $H^+ + Ar$, $H^+ + Ne$ et $H^+ + He$ ont fait l'objet d'études expérimentales antérieures concernant les mesures de sections effficaces totales Stedeford et Hasted (1952, 1955), Koopman (1967) et de sections efficaces totales d'excitation vers les niveaux 2s et 2p de l'hydrogène ( Dose et coll. (1968), Andreev et coll. (1966 ), Gaily et coll. (1968), Teubner et coll. (1970) ) pour des énergies comprises entre 5 keV et 40 keV. Ces systèmes s'apparentent au système $H^+ + Kr$ dans la mesure où l'état représentant la voie d'échange de charge ne croise pas l'état fondamental représentant la voie d'entrée; le défaut d'énergie va en croissant quand on passe du krypton à l'hélium, le caractère quasi-résonant n'étant rigoureusement applicable que pour $H^+ + Kr$ et $H^+ + Ar$ (Demkov (1968) ).

Dans la gamme d'énergie où nous nous plaçons les sections efficaces d'échange de charge diminuent fortement quand on passe de Ar aux gaz rares légers He et Ne. Par exemple, à une énergie E = 830eV, Rapp et Francis (1962) prédisent une section efficace totale d'échange de charge de $9\ 10^{-16} cm^2$ pour $H^+ + Ar$ comparée à $1,6\ 10^{-17} cm^2$ pour $H^+ + Ne$ et $4\ 10^{-18} cm^2$ pour $H^+ + He$ voir figure I1 . Ceci explique que nous ne soyons pas arrivés à observer expérimentalement l'échange de charge sur le néon et sur l'hélium.

Notre étude expérimentale s'est donc limitée à l'étude du système $H^+ + Ar$ à E = 520 eV et E = 960 eV pour $0.4 < \theta < 2$ deg. De la détermination des sections efficaces différentielles il est difficile de déduire un ordre de grandeur des sections efficaces totales. En

effet pour des angles faibles $\theta < 0,4$ deg nos mesures sont entachées d'erreurs dues à la détermination du zéro angulaire et à l'évaluation de la fonction d'appareil. D'autre part nous ne disposions que de résultats à deux énergies. Cependant la comparaison avec les sections efficaces différentielles obtenues pour $H^+ + Kr$, pour lequel les mécanismes d'échange de charge sont bien compris, nous a conduit à penser que l'on pouvait étendre le modèle envisagé au système $H^+ + Ar$. Pour cela il était interessant de montrer que, par la méthode d'Olson basée sur ce même modèle, le calcul conduisait à une section efficace totale de forme et d'ordre de grandeur comparables aux résultats expérimentaux antérieurs.

## IV.2. COLLISION PROTON-ARGON

### IV.2.1. SPECTRES

La figure IV 1 présente les spectres de perte d'énergie des atomes d'hydrogène diffusés par les atomes d'argon à E = 520 eV et E = E = 960 eV pour différents angles. On peut y distinguer un pic(A,B) correspondant à la réaction de simple échange de charge, le pic C correspondant à l'échange de charge avec excitation de l'atome d'hydrogène dans l'état n = 2; le pic D correspond à l'échange de charge avec excitation: soit de l'atome d'hydrogène dans l'état n = 3, soit de l'ion $Ar^+$ suivant les réactions:

(A, B) $\quad H^+ + Ar \longrightarrow H(n = 1) + Ar^+(3s^2 3p^5)$ , $\Delta E = 2,15$ eV

C $\quad H^+ + Ar \longrightarrow H(n = 2) + Ar^+(3s^2 3p^5)$ , $\Delta E = 12,35$ eV

D $\quad H^+ + Ar \longrightarrow \begin{cases} H(n = 3) + Ar^+(3s^2 3p^5) & , \ \Delta E = 14,20 \text{ eV} \\ H(n = 1) + Ar^{+*}(3s3p^6) & , \ \Delta E = 15,55 \text{ eV} \end{cases}$

Les niveaux de structure fine de $Ar^+$ ($3s^2 3p^5\ ^2P^o_{\frac{1}{2}}$) sont trop proches (espacés de 0,18 eV) pour que nous puissions résoudre comme dans $H^+ + Kr$ et $H^+ + Xe$ les composantes A et B.

### IV.2.2. SECTION EFFICACES DIFFERENTIELLES

Les sections efficaces différentielles pour E = 520 eV et E = 960 eV sont représentées sur la figure IV 2. Ces sections sont très

semblables aux sections efficaces différentielles obtenues dans le cas $H^+ + Kr$. Du fait que le système $H^+ + Ar$ entre aussi dans le cadre du modèle quasi-résonant nous pouvons interpréter les structures observées de la même manière. Ce sont des oscillations Stueckelberg auxquelles se superposent des oscillations "arc en ciel" de moyenne et de haute fréquence pour des angles réduits $\tau \leqslant 300$ eV deg. Les oscillations de haute fréquence ne sont pas observées expérimentalement du fait d'un effet d'intégration dû à la résolution angulaire finie de l'appareil. Cet effet de lissage a déjà été observé dans les cas $H^+ + Xe$ et $H^+ + Kr$.

La section efficace différentielle obtenue à E = 520 eV a pu être comparée aux résultats d'Abignoli et coll. (1972) qui ont mesuré une section efficace différentielle de transfert de charge c'est à dire la section efficace pour la somme de tous les processus conduisant à $H^* + Ar^+$ ainsi qu'à $H(1s) + Ar^+$ et $H(1s) + Ar^{+*}$. Du fait qu'aux faibles angles réduits ($\tau < 400$ eV deg) le transfert de charge avec excitation est négligeable, il semble justifié de superposer ces deux résultats dans cette région. Il y alors un très bon accord entre la section obtenue par Abignoli et coll. (1972) et la somme $\rho_{A,B} + \rho_C + \rho_D$.
La détermination de la section efficace totale à partir des sections efficaces différentielles n'aurait pas beaucoup de sens car nous ne disposons que de deux points de cette courbe. D'autre part le calcul d'une section totale montre qu'elle est surtout affectée par la contribution aux petits angles.Or les mesures expérimentales effectuées aux petits angles sont peu fiables. Il est cependant possible d'estimer l'ordre de grandeur de la section efficace totale par une méthode simple.

### IV.2.3. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE TOTALE ( S.E.T).

Nous avons utilisé ici une méthode mise au point par Olson (1972) en vue de son application aux systèmes Alcalin -gaz rare (voir Annexe N° II). Cette méthode, basée sur le modèle de Demkov, s'applique aux transitions entre deux états dont les courbes d'énergie sont parallèles à R grand, si on suppose que l'interaction entre ces deux états dans la région de transition est de la forme

$$H_{12} = A\, e^{-\lambda R}$$

Olson a donné une expression de la section efficace totale sous forme réduite $Q^* = \frac{Q}{4\pi R_c^2}$ en fonction de la vitesse réduite $\delta^{-1} = \frac{2\hbar\lambda v_o}{\pi \Delta V(R_c)}$
expression dans laquelle:

$\lambda$ : est le paramètre de décroissance de l'exponentielle

$v_o$: la vitesse relative

$\Delta V$: la séparation des courbes de potentiel diabatiques à R = Rc

Cette quantité peut dans notre cas, être approximée par la valeur à $R = \infty$ En accord avec les hypothèses faites par Demkov (1964), Smirnov (1968) et Bykhovkii et Nikitin (1965) le paramètre de décroissance de l'exponentielle peut être pris égal à $\sqrt{2I}$, I étant le plus petit des deux potentiels d'ionisation. Il reste à obtenir une estimation de la région de transition Rc. Rc est défini comme la valeur de R pour laquelle $H_{12}(Rc) = \frac{1}{2}\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon$ étant la séparation à R grand des deux courbes de potentiel, valeur spectroscopique(Moore 1949). Il faut disposer de l'expression de $H_{12}$ que l'on peut déduire d'après les potentiels moléculaires Nikitin (1970). La détermination du facteur préexponentiel de l'interaction peut se faire aussi à l'aide de la méthode de Johnson et coll.(1972) qui donne de bons résultats. Ces auteurs ont déterminé les régions de transitions pour $H^+$+Kr et pour $H^+$ + Ar. Les valeurs de Rc trouvées sont confirmées par les calculs quantiques de Kubach et coll.(1976) et Sidis (1972). La méthode de Johnson et coll. (1972) consiste à prendre $A = \frac{Z}{Ro}$ (où Z est la charge nucléaire) de manière à reproduire la courbe de potentiel attractive représentant la voie d'entrée et qui conduit aux effets "rainbow" trouvés par Champion et coll. (1970). Le tableau IV1 montre le résultat obtenu avec $\lambda = 1\ a_o^{-1}$ Rc = 5,2 Bohrs. La fig.IV 3 montre que la comparaison avec les résultats expérimentaux de Stedeford et Hasted (1955), Koopman (1967), Williams (1966), De Heer (1966) est satisfaisante. La qualité de ce résultat nous a incité à étendre ce calcul à $H^+$ + Ne et $H^+$ + He.

## IV.3. COLLISION PROTON-NEON

Dans le cas proton-néon nous n'avons pas effectué de mesures de sections efficaces différentielles pour les raisons données au paragraphe IV.1. L'ordre de grandeur de la section totale est cent fois plus faible que dans le cas $H^+$ + Ar. Procèdant de la même manière que dans le cas $H^+$ + Ar nous avons calculé la section totale en prenant l'interaction $H_{12}$ du même type que précédemment:

$$H_{12}(u.a) = 1,06\ e^{-R}$$

La région de transition se trouve alors déterminée au voisinage de Rc = 3,8 Bohrs et la section totale est donnée dans le tableau IV.2. La fig IV 4 montre la comparaison avec les résultats expérimentaux de Williams et coll. (1966), Stier et Barnett (1956).
L'accord reste satisfaisant pour des énergies inférieures à E = 10 keV.

Les différences observées au delà de E = 10 keV semblent dues à la non validité, dans cette gamme d'énergie, de l'approximation de deux états stationnaires qui ne tient pas compte de l'impulsion de l'électron. La prise en compte du facteur de translation conduit d'après Rapp et Francis (1962) à une réduction de la section totale, ce qui irait dans le sens observé.

## IV.4. $H^+ + He$

Nous n'avons pas pu mesurer la section efficace différentielle de transfert de charge de protons sur des atomes d'hélium aux énergies de l'ordre du keV. En effet le calcul de Rapp et Francis (1962)(Fig.I.1) montre que la section efficace totale de transfert de charge pour $H^+ + He$ est cent fois plus faible à ces énergies que celle pour $H^+ + Ar$.

Procèdant de la même manière que précedemment nous avons déterminé la région de transition $R_c = 2,5\ a_o$ et pris $\lambda = 1\ a_o^{-1}$. La section efficace totale ainsi obtenue est représentée figure IV 5 (a).

Michels (1966) puis Green (1974) ont donné les courbes de potentiel adiabatiques pour l'ion moléculaire $He\ H^+$. Nous pouvons dans ce cas chercher à vérifier si le choix d'une interaction décroissant exponentiellement est justifié.

Nous cherchons l'interaction électronique existant entre deux états diabatiques déduits des états adiabatiques calculés par Michels (1966). Nous pouvons déterminer l'interaction par

$$H_{12}(R) = \tfrac{1}{2}\sqrt{(\Delta E(R)^2 - \Delta V^2)}$$ Nikitin (1968)

expression dans laquelle: $\Delta V$ est l'écart existant entre les courbes pour R grand.

$\Delta E$ est l'écart entre les courbes adiabatiques calculées. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de $H_{12}$ en unités atomiques en fonction de R.

| R ($a_o$) | $X\,^1\Sigma$ (u.a) | $^1\Sigma$ (u.a) | $\Delta E$ (u.a) Green | $\Delta E$ (u.a) Michels | $H_{12}$ (u.a) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | -4,87145 | -3,55452 | 1,29595 | 1,31693 | 0,63110 |
| 2 | -3,92100 | -3,24295 | 0,69464 | 0,67805 | 0,2822 |
| 3 | -3,55448 | -3,11119 | 0,47709 | 0,44329 | 0,1176 |
| 4 | -3,37950 | -2,99246 | | 0,38704 | 0,0465 |

$H_{12}$ ainsi déterminée peut être approximée par la fonction analytique: $1,369\ e^{-0,875\ R}$ fig. IV 6. Nous retrouvons ici, comme dans le cas du système $H^+ + Kr$, que l'interaction électronique entre les courbes de potentiel "diabatiques" est de forme exponentielle. A partir de cette expression on déduit que la région de transition est centrée autour de $R_c = 2,46$ ao et la section efficace totale ainsi obtenue. est représentée fig. IV 5 b.

Une autre façon d'exprimer l'interaction est de prendre une expression empirique qui a été donnée par Olson et Bauer (1971)

$$H_{12}(R) = \sqrt{I_1}\ \sqrt{I_2}\ \frac{\alpha + \gamma}{2}\ Re^{-0,86\ \frac{\alpha+\gamma}{2}\ R}$$

où

$$\alpha = \sqrt{2I_1} \quad , \quad \beta = \sqrt{2I_2}$$

Soit $H_{12}(R) = 0,787\ R\ e^{-\ 1,006R}$ dans le cas du système $H^+ + He$

Ce qui donne $R_c = 2,08\ a_o$. Le tableau IV3 représente la section totale avec cette valeur pour $R_c$ et $\lambda = 0.87$ .

La fig.IV5 montre la comparaison entre les résultats obtenus pour les différentes expressions de l'interaction et les résultats expérimentaux. L'indétermination sur la meilleure expression de l'interaction, au moins aux énergies $<10$ keV, ne peut être levée par la confrontation avec les résultats expérimentaux. Pour des énergies supérieures à 10 keV, l'interaction empirique d'Olson sous-estime la section totale et ceci est dû à une valeur de $R_c$ trop faible. Cette constation tient également pour $H^+ + Ar$ et $H^+ + Ne$. L'accord général entre section totale calculée et section totale expérimentale est bon compte tenu de la précision des résultats expérimentaux. Le désaccord qui est observé à $E = 20$ keV peut être relié à la limite de validité de l'approximation à deux états dans le cadre de l'approche moléculaire.

## IV.5 CONCLUSION

Le calcul simple de la section efficace totaleque nous avons effectué pour les systèmes $H^+ + Ar$, $H^+ + He$ et $H^+ + Ne$ montre que, comme dans le cas du système $H^+ + Kr$, l'hypothèse d'un modèle à deux états parallèles interagissant entre eux par un couplage exponentiel rend compte assez bien des mesures expérimentales de sections totales données par différents auteurs. Les distances internucléaires de transition diminuant

quand le défaut d'énergie augmente, expliquent bien l'ordre de grandeur des sections efficaces totales observées par les auteurs précédemment cités comme le montre le tableau ci-dessous pour E = 1 keV.

| | $H^+ + Kr$ | $H^+ + Ar$ | $H^+ + Ne$ | $H^+ + He$ |
|---|---|---|---|---|
| $Rc(a_o)$ | $7\ a_o$ | $5,2\ a_o$ | $3,8\ a_o$ | $2,5\ a_o$ |
| $Q(\mathring{A}^2)$ | 20 | 10 | 0,18 | 0,01 |

TABLEAU IV 1 - CALCUL DE LA SECTION EFFICACE TOTALE

$H^+ + Ar \longrightarrow H + Ar^+$

| Q ($A^2$) | Q* | $\delta^{-1}$ | E(eV) |
|---|---|---|---|
| 0,35 | 0,03 | 0,5 | 101 |
| 0,91 | 0,0768 | 0,6 | 145 |
| 1,48 | 0,125 | 0,75 | 227 |
| 2,15 | 0,1812 | 0,8 | 258 |
| 3,56 | 0,3 | 1 | 404 |
| 4,34 | 0,36 | 1,1 | 489 |
| 5,70 | 0,48 | 1,25 | 632 |
| 7,84 | 0,66 | 1,5 | 910 |
| 9,57 | 0,80 | 1,75 | 1,238 |
| 11,29 | 0,95 | 2 | 1,617 |
| 12,48 | 1,05 | 2,5 | 2,527 |
| 12,84 | 1,08 | 3 | 3,639 |
| 12,72 | 1,07 | 3,5 | 4,952 |
| 12,48 | 1,05 | 4 | 6,469 |
| 12,12 | 1,02 | 4,5 | 8,187 |
| 11,77 | 0,99 | 5 | 10,107 |

Rc = 5,2 ao $\qquad \lambda = 1 \qquad \frac{\Delta V}{2} = 0,041$ u.a

TABLEAU IV 2 - CALCUL DE LA SECTION EFFICACE TOTALE

$H^+ + Ne \longrightarrow H + Ne^+$

| $Q\ (A^2)$ | Q* | $\delta^{-1}$ | E(keV) |
|---|---|---|---|
| $1,910^{-1}$ | .030 | .5 | 1,26 |
| 0.487 | .076 | .6 | 1,81 |
| .793 | .125 | .75 | 2,83 |
| 1,15 | .181 | .8 | 3,22 |
| 1,9 | .3 | 1 | 5,025 |
| 2,32 | .36 | 1,1 | 6,08 |
| 3,05 | .48 | 1,25 | 7,85 |
| 4,19 | .66 | 1,5 | 11,31 |
| 5,11 | .80 | 1,75 | 15,39 |
| 6,03 | .95 | 2 | 20,10 |
| 6,66 | 1,05 | 2,5 | 31,41 |
| 6,85 | 1,08 | 3 | 45,23 |

Rc = 3,8 ao $\qquad \lambda = 1 \qquad \frac{\Delta V}{2} = 0,146$ u.a

TABLEAU IV 3 - CALCUL DE LA SECTION EFFICACE TOTALE

$H^+ + He \longrightarrow H + He^+$

| $Q\ (A^2)$ | $Q^*$ | $\delta^{-1}$ | E(keV) |
|---|---|---|---|
| $810^{-2}$ | $310^{-2}$ | 0,5 | 2,27 |
| $3,3310^{-1}$ | 0,125 | 0,75 | 5.10 |
| $6,6810^{-1}$ | 0,25 | 0,9 | 7,36 |
| $8,0110^{-1}$ | 0,3 | 1 | 9,08 |
| 1,28 | 0,48 | 1,25 | 14,20 |
| 1,76 | 0,66 | 1,5 | 20,44 |
| 2,30 | 0,86 | 1,75 | 27,83 |
| 2,54 | 0,95 | 2 | 36,34 |
| 2,80 | 1,05 | 2,5 | 56,79 |
| 2,88 | 1,08 | 3 | 81,78 |

Les valeurs Rc = 2,46 $a_o$ et $\lambda = 0,87$ sont déduites du calcul adiabatique de H . H .Michels.

REFERENCES DU CHAPITRE IV.

ABIGNOLI, M., BARAT, M., BAUDON, J., FAYETON, J., et HOUVER, J.C., (1972)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 5 1533 - 1553

ANDREEV, E.P., ANKUDINOV, V.A., et BOBASHEV, S.V. (1966)
Sov. Phys. J.E.T.P. 23 375 - 382

BYKHOVKII, V.K., et NIKITIN, E.E. (1965)
Sov. Phys. J.E.T.P. 21 1003, 1008

CHAMPION, R.L., DOVERSPIKE, L.D., RICH, W.G., et BOBBIO, S.M. (1970)
Phys. Rev. A2 2327 - 2334

DE HEER, F.J., SCHUTTEN , J., et MOUSTAFA, H., (1966)
Physica 32 1766 - 1792

DEMKOV, Y.N. 1964
Sov. Phys. J.E.T.P. 18 138, 142

DOSE, V., GUNZ, R., et MEYER, V. (1968)
Helv. Phys. Acta. 41 269 - 273

GAILY, T.D., JAECKS, D.H., et GEBALLE, R. (1968)
Phys. Rev. 167 81, 89

GREEN, T.A., MICHELS,H.H., BROWNE, J.C., et MADSEN, M.M. (1974)
J. Chem. Phys. 61 5186 - 5204

GREEN, T.A., STANLEY, H.E., et VON CHIEN CHIANG (1965)
Helv. Phys. Acta. 38 109

JOHNSON, R.E., CARLSON, C.E., et BORING, J.W. (1972)
Chem. Phys. Letters 16 119 - 122

KOOPMAN, D.W. (1967)
Phys. Rev. 154 79 - 85

KUBACH, C., et SIDIS, V. (1976)
Phys. Rev. à paraitre

MAC DOWELL, M.R.C., et COLEMAN, J.P. (1970)
Introduction to the theory of Ion - Atoms Collision (North Holland Publishing Company) pp. 155 - 162

MAPPLETON, R.A. (1972)
Theory of charge Exchange
Wiley Interscience pp. 215

MICHELS, H.H., (1966)
J.Chem. Phys. 44 3834 - 3850

MOORE, C. (1949)
Atomic energy levels Nat. Bur. Stand. Washington D.C.

NIKITIN, E.E. (1968)
"Theory of non adiabatic transitions, Chemische Elementar Prozesse, Hartmann (Springer Verlag)

NIKITIN, E.E. (1970)
Adv. in Quantum Chemistry 5 135, 184

OLSON, R.E., SMITH, F.T., et BAUER, E. (1971)
Appl. Opt. 10 1848 - 1855

OLSON, R.E. (1972)
Phys. Rev. A6 1822 - 1830

RAPP, D., et FRANCIS, W.E. (1962)
J.Chem. Phys. 37 2631 - 2645

SIDIS, V. (1972)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 5 1517 - 1528

SMIRNOV, B.M. (1964)
Sov. Phys. J.E.T.P. 46 1017

SMIRNOV, B.M. (1968)
Atomic Collision and Elementary Processes in Plasma
(ATOMIZELAT, MOSCOU)

STEDEFORD, J.B., et HASTED, J.B. (1955)
Proc. Roy. Soc. A227 466

STIER, P.M., et BARNETT, C.F. (1956)
Phys. Rev. 103 8986 - 8907

TEUBNER, P.J.O., KAUPPILA, W.E., FITE, W.L., et GIRNIUS, R.J. (1970)
Phys. Rev. A2 1763 - 1767

WILLIAMS, G.J., et DUNBAR, D.N. (1966)
Phys. Rev. 149 62 - 69

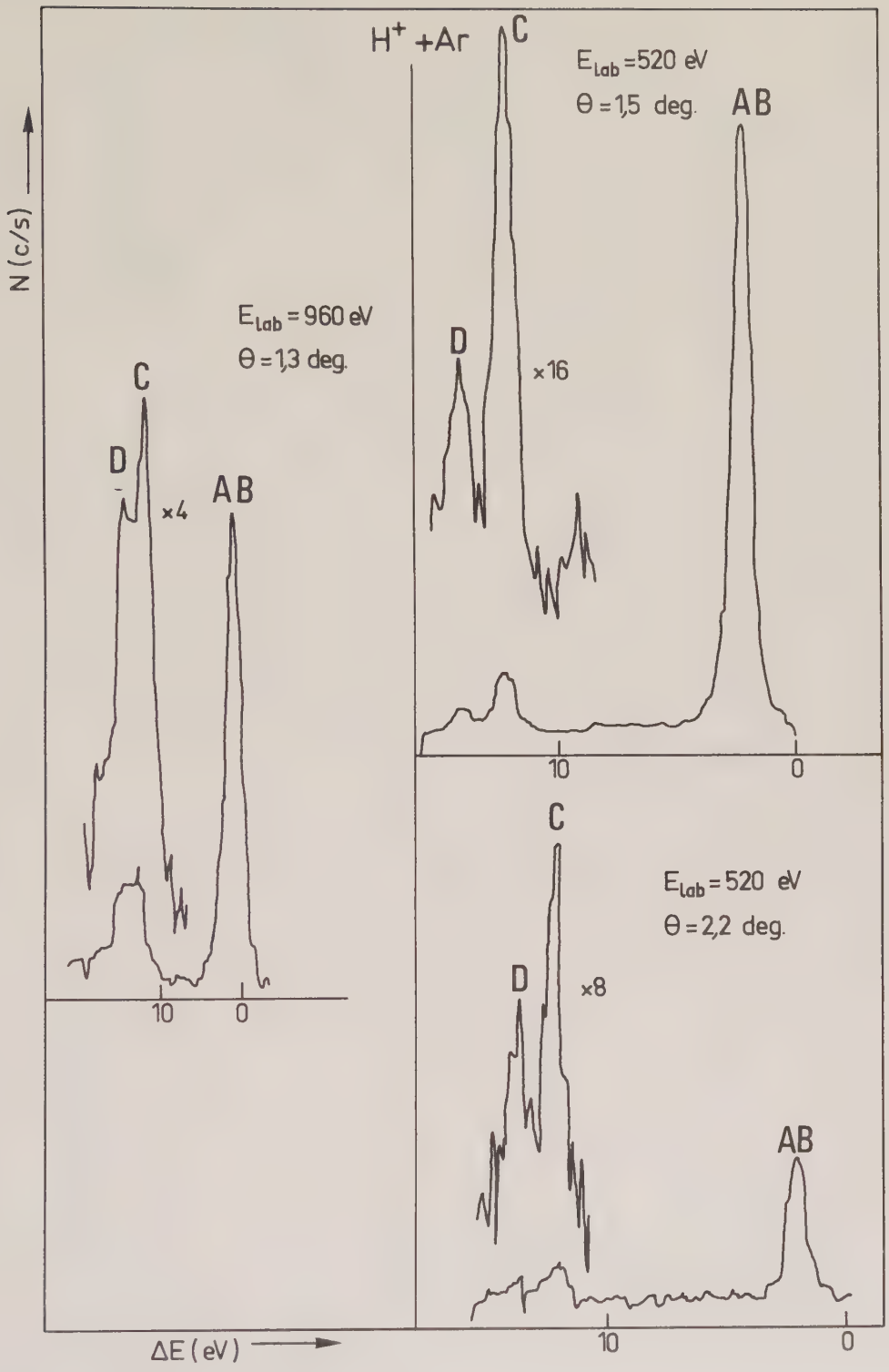



Fig.IV.1 - Spectresde perte d'énergie des atomes d'hydrogène diffusés par des atomes d'Argon.

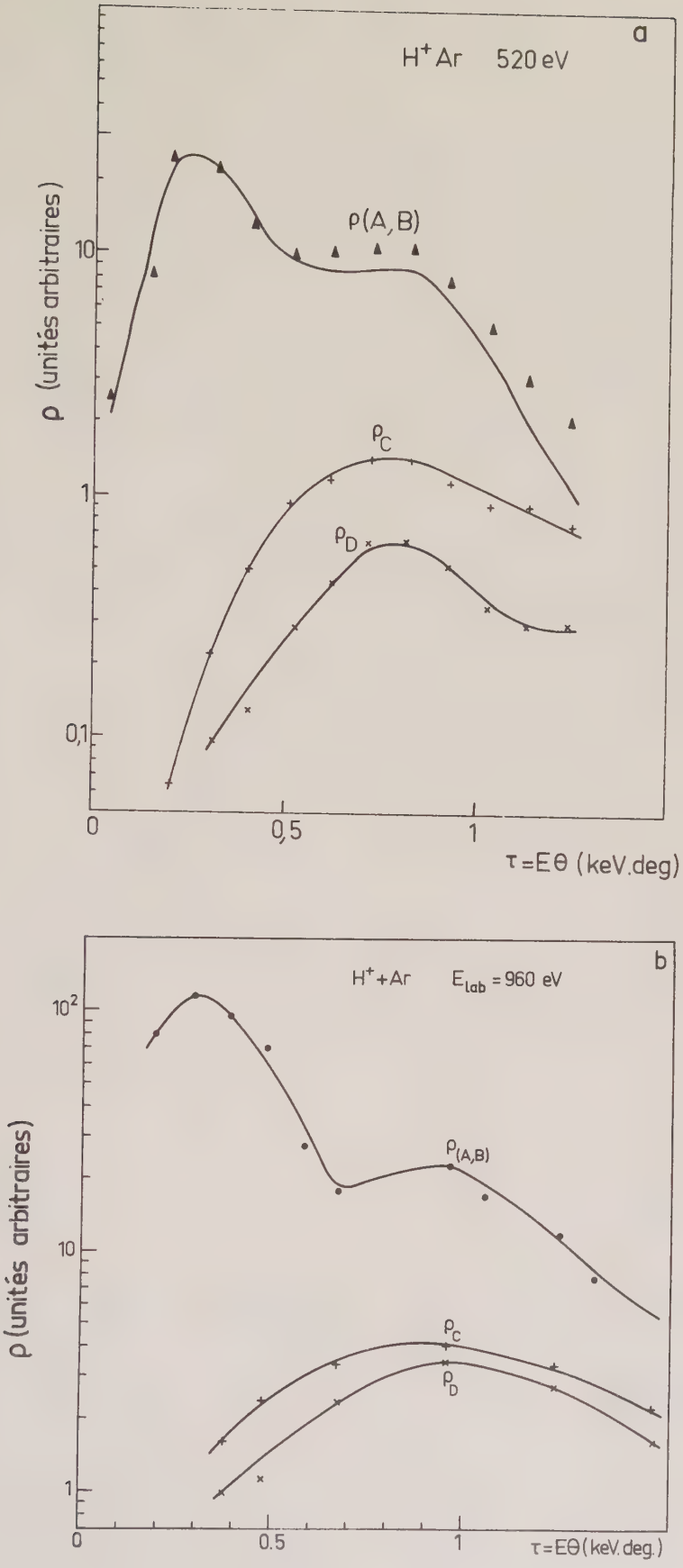



Fig. IV.2 - Sections efficaces différentielles réduites

a) $E_{lab}$ = 520 eV

▲ : Résultats d'Abignoli et coll. (1972) représentant la somme $\rho_{A,B} + \rho_C + \rho_D$

b) $E_{lab}$ = 960 eV

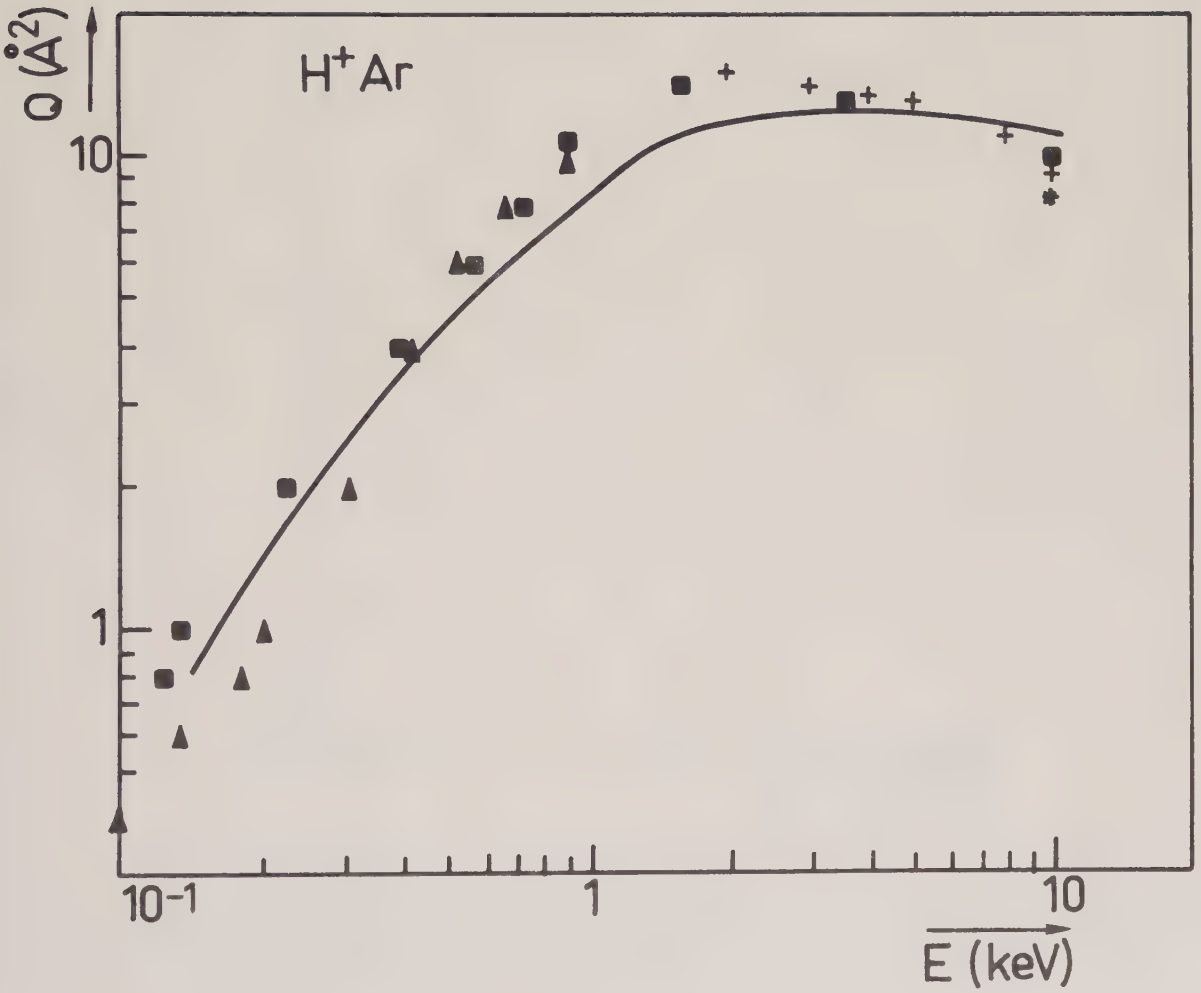



Fig. IV.3 - Dépendance en fonction de l'énergie de la section efficace totale $H^+ + Ar \rightarrow H + Ar^+$. —— notre calcul ; ■ Stedeford et Hasted (1955) ✱ De Heer et coll (1966) ; + Williams et Dunbar (1966) ; ▲ Koopmann (1967)

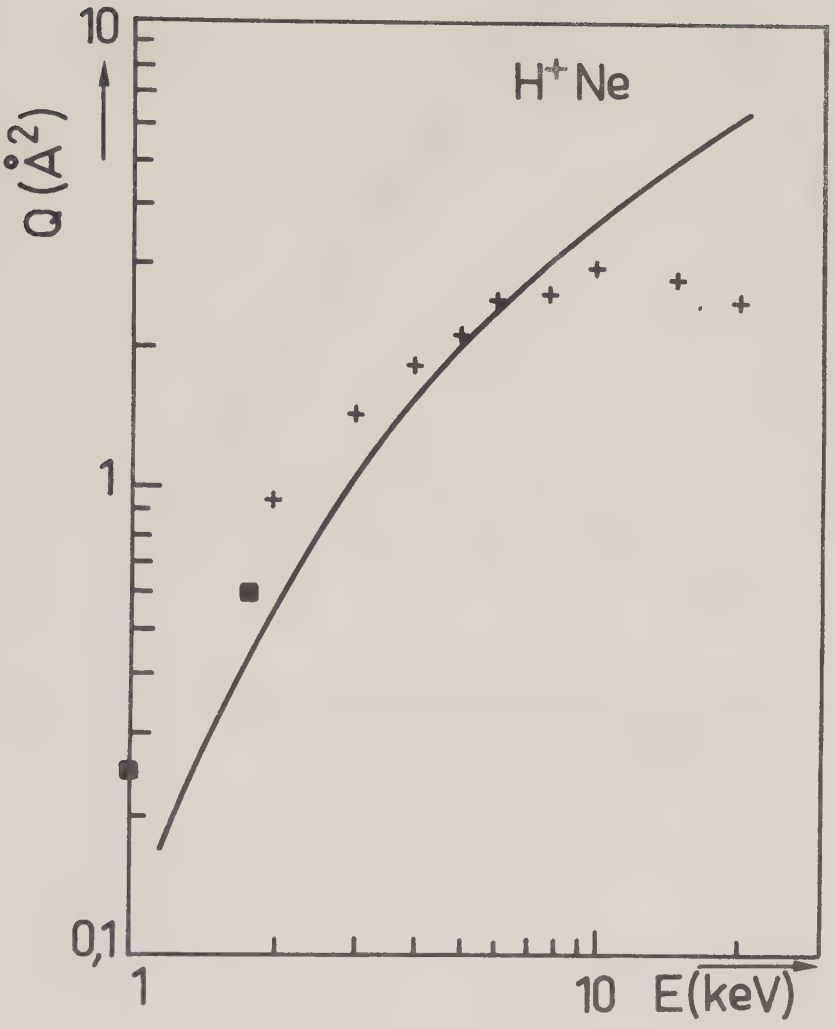



Fig. IV.4 - Dépendance en fonction de l'énergie de la section efficace totale $H^+ + Ne \rightarrow H + Ne^+$. ——— notre calcul ; + Williams et Dunbar (1966) Stier et Barnett (1956) ; ■ Stedeford et Hasted (1955).

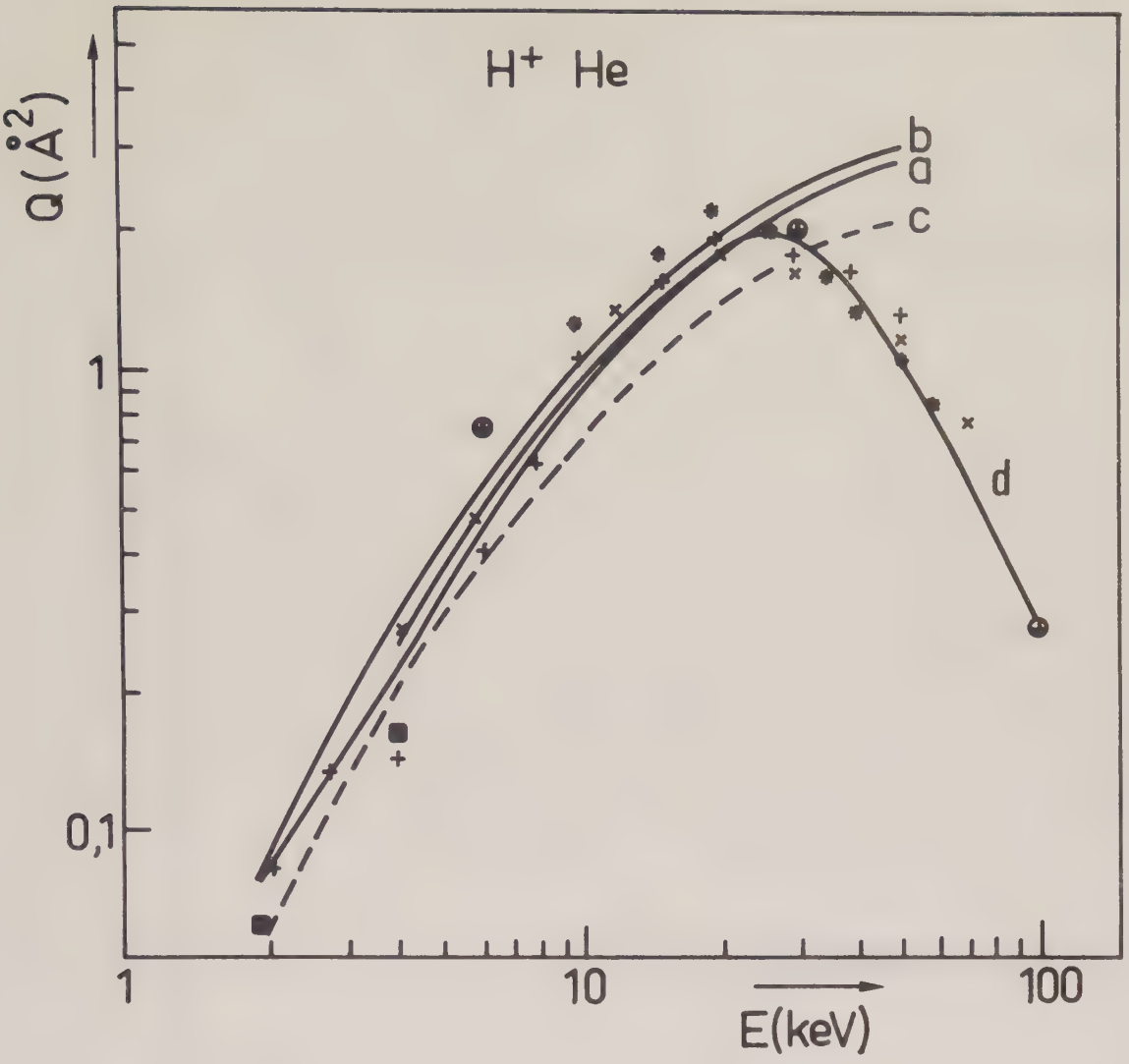



Fig. IV.5 - Dépendance en fonction de l'énergie de la section efficace totale $H^+ + He \rightarrow H + He^+$

a) $\lambda = 1\ a_o^{-1}$, $R_c = 2{,}5\ a_o$ ; b) $\lambda = 0{,}875\ a_o^{-1}$, $R_c = 2{,}46\ a_o$

c) $\lambda = 1\ a_o^{-1}$, $R_c = 2{,}08\ a_o$ ; d) calcul atomique Mapleton (1972)

■ Stedeford et Hasted (1955), x Stier et Barnett (1956),

+ Williams et Dunbar (1966), ✱ De Heer et coll (1966)

⊕ Calcul de Green et coll (1965)

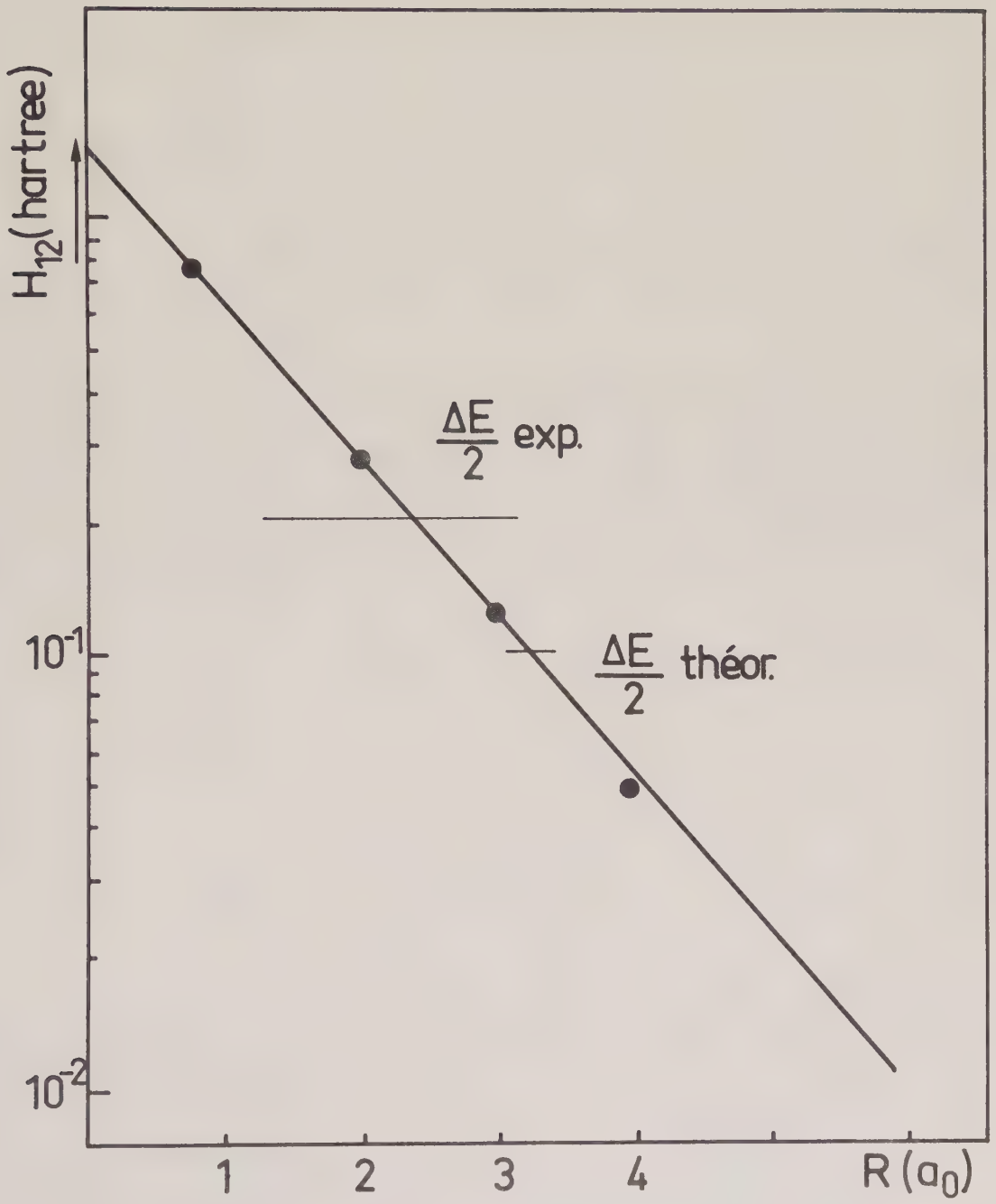



Fig. IV.6 - Interaction d'échange de charge obtenue à partir des calculs ab initio de Michels (1966).

# CHAPITRE V

## DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE A ANGLE DE DIFFUSION QUASI NUL.

### V.1. INTRODUCTION

Le double transfert de charge consiste ici en la capture de deux électrons par des particules incidentes lors de la collision avec des atomes ou des molécules.

Dans la collision de protons avec des atomes de gaz rares (GR) trois types de réactions sont en fait possibles: formation de l'ion $H^-$ en une seule collision (processus I) ou en deux collisions (deux simples échanges de charge successifs) avec la possibilité dans l'étape intermédiaire de formation de H dans l'état fondamental (processus II) ou dans un état excité (H*(n=2) par exemple, processus III).

I $\quad H^+ + GR \longrightarrow H^- + GR^{++}$

II $\quad H^+ + GR \longrightarrow H + GR^+$
$\quad\quad H + GR \longrightarrow H^- + GR^+$

III $\quad H + GR \longrightarrow H^* + GR^+$
$\quad\quad H^* \longrightarrow H + h\nu$
$\quad\quad H + GR \longrightarrow H^- + GR^+$

L'existence d'une différence entre les pertes d'énergie ($I^{++}$, $2I^+$), ainsi que la dépendance linéaire ou quadratique du nombre d'ions en fonction de la pression, permettent de distinguer le processus I du processus II et III.

Les études antérieures d'Afrosimov et coll. (1969), Toburen et coll. (1969) et Fogel et coll. (1959) ont été consacrées à la mesure des sections efficaces totales pour les collisions proton-gaz rare . Les résultats de Toburen et coll. montrent un maximum de la section efficace totale pour le processus I vers E = 20 keV.

Le travail que nous présentons en collaboration avec Fournier et March (1974) est un prolongement des expériences de Fournier et coll. (1972).

Cette étude consiste en la mesure de la perte d'énergie des ions $H^-$ formés lors des collisions de protons sur des atomes de xénon, krypton et argon à une énergie de la particule incidente variant de 1keV à 4 keV d'énergie incidente. Le but poursuivi est la simple détermination des processus observés.

La mesure de l'énergie de translation T des ions $H^-$ pour une énergie incidente $T_o$ des ions $H^+$ fournit les valeurs des énergies électroniques des différents états de $GR^{++}$ (processus I) ou de $GR^+$ (processus II). Dans les conditions expérimentales où nous nous plaçons la cible est initialement dans son état fondamental et d'autre part les ions $H^-$ sont colléctés sous des angles faibles pour lesquels les énergies de recul sont négligeables. Nous admettons également que les ions $H^-$ sont formés dans leur état fondamental (J.Durup et coll. (1972) ). Nous avons alors

$$T_I = I^{++} + E(H^-)$$

$$T_{II} = I^+ + I'^+ + E(H^-)$$

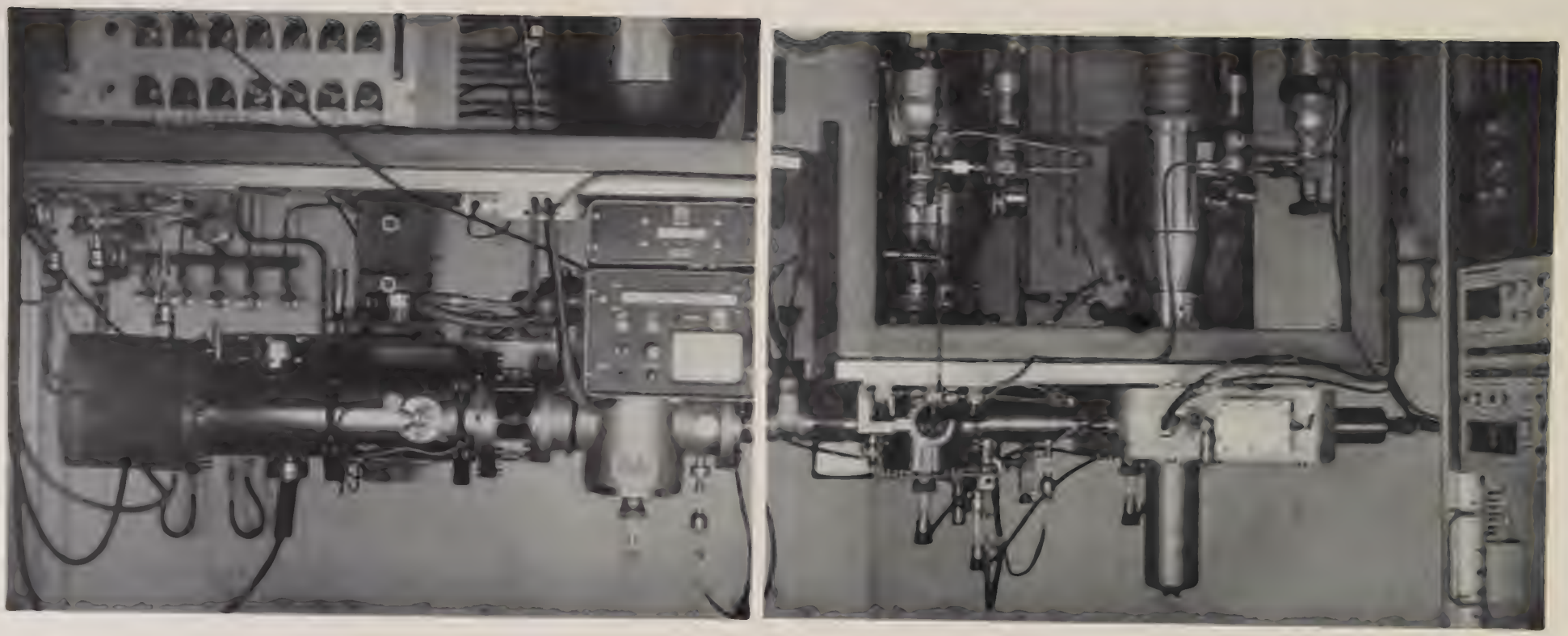
où $I^+$, $I'^+$ sont les potentiels d'ionisation simple, $I^{++}$ le potentiel d'ionisation double et $E(H^-) = 14,35$ eV. Au paragraphe V.3. nous donnons une application de cette spectroscopie de double transfert de charge permettant la mesure des potentiels d'ionisation double de la molécule d'éthylène.

## V.2. METHODE EXPERIMENTALE

Nous cherchons à obtenir les spectres de perte d'énergie des ions $H^-$ formés de manière à mettre en évidence les processus mis en jeu lors de la collision. L'appareil sur lequel a été faite cette étude présente comme caractéristiques essentielles, outre une source stable à haut rendement, une très bonne définition angulaire et une bonne résolution en énergie.

Nous utilisons une source à plasma(M enzinger et Wahlin (1969) ) de préférence à une source à impact électronique (type Nier). La source d'ions comporte:

un support isolant de forme cylindrique dont l'une des



bases est fermée par l'anode et l'autre présente un trou central $\Phi = 10$mm qui permet le passage du tube d'arrivée de gaz.

l'anode est un disque de molybdène de diamètre $\Phi = 25$mm, épaisseur 0,5mm portant un trou de sortie central $\Phi = 0,8$mm.

la cathode est un filament de tungstène ( $\Phi = 0,4$mm) en forme de spire hélicoidale porté par deux tiges de tungstène ( $\Phi = 1$mm) qui constituent les amenées de courant.

Cet ensemble se trouve à l'intérieur d'un manchon à circulation d'eau qui permet l'évacuation de la chaleur rayonnée par le filament. Nous estimons la résolution en énergie propre à la source de l'ordre de 0,2 à 0,3 eV. La lentille d'extraction et les lentilles de focalisation sont fixes et il est possible de règler la distance entre anode et électrode extractrice. Les conditions d'utilisation de cette source sont les suivantes:

V anode = 150 V, I filament = 12 A, pression = 0,180 torr, puissance de chauffage = 15 à 20 W, distance anode-électrode extractrice : 10 mm

La source d'ions est suivie par un filtre de Wien dans lequel règnent un champ électrique statique E et un champ magnétique B croisés et perpendiculaires au faisceau (Wahlin (1964), Jensen et coll. (1974) ). On peut montrer que dans le cas, où $\frac{q}{m} B\, t \ll 1$, (q et m sont la charge et la masse de l'ion), les équations du mouvement sont données par:

$$x = vt$$

$$y = q\left(\frac{E - Bv}{2m}\right) t^2$$

$$z = o$$

Les ions pour lesquels $v = \frac{E}{B}$ sortent sans déviation. Le pouvoir de séparation en masse du filtre est $\frac{M}{\Delta M} = 300$. L'ensemble source, filtre de Wien se trouve à l'intérieur d'une enceinte dans laquelle un groupe de pompage permet d'obtenir un vide limite égal à $10^{-6}$torr en l'absence de gaz source. Dans une enceinte séparée de forme cylindrique est située la chambre de collision qui est un cylindre ( $\Phi = 50$mm, $L = 100$mm) coaxial à l'enceinte. Sur chacune de ses faces on peut fixer un diaphragme de définition du faisceau. La chambre de collision est isolée électriquement de l'enceinte par une bague en alumine, ce qui permet de faire la mesure de courant des ions qui arrivent sur la face d'entrée et permet également de la porter à un potentiel. L'usinage et le centrage sont précis à mieux

que 0,01mm. A la suite de la chambre se trouve un ensemble de quatre plaques déflectrices permettant de ramener éventuellemnt le faisceau dans l'axe avant son entrée dans l'analyseur électrostatique.

L'analyseur en énergie est un secteur électrostatique cylindrique à 127 deg. portant une fente verticale d'entrée de largeur 0,05mm. Pour que des ions d'énergie E traversent l'analyseur et ressortent par sa fente de sortie il faut appliquer entre les armatures la différence de potentiel Va telle que eVa = kE où k est une constante de l'appareil. Pour des ions une fois chargés $k = 2 \log \frac{R_2}{R_1}$, où $R_2$ et $R_1$ sont les rayons de courbure des deux armatures. La résolution en énergie est donnée par

$\frac{\Delta E}{E} \simeq \frac{l}{R} = 2,5\ 10^{-4}$ où l est la largeur de la fente d'entrée de l'analyseur

Ro est le rayon moyen = 200mm

Le faisceau incident est défini par deux diaphragmes. Un premier trou de 80 $\mu$ est distant de 180mm du trou d'entrée de la chambre de collision. Le demi angle d'ouverture est défini par

$$tg\ \alpha = \frac{40}{18} 10^{-4}\ rad \simeq 0,01\ deg.$$

Le faisceau diffusé est défini par le trou de sortie de la chambre de collision et le trou d'entrée ( $\Phi = 80\mu$ ) de l'analyseur électrostatique. Le demi angle d'acceptance de l'analyseur est aussi de l'ordre de 0,01 deg.

Un multiplicateur d'électrons tubulaire est placé à la sortie de l'analyseur, il est suivi d'un préamplificateur. Les impulsions sont ensuite amplifiées, mises en forme dans un discriminateur, puis stockées dans un analyseur multicanaux. La dent de scie donnant l'adresse du canal pilote l'alimentation en tension de l'analyseur, ce qui permet d'associer à chaque V analyse un numéro de canal. En répètant un grand nombre de fois le "balayage" en énergie on améliore le rapport signal sur bruit.

En conclusion, l'appareil que nous avons utilisé pour étudier les processus de formation des ions $H^-$ par collision de protons sur les atomes ou molécules d'un gaz cible permet la mesure de faible flux de particules diffusées (10 à 100c/s ) avec une résolution en énergie $\simeq$ 0,7 eV à 1 keV, est limitée par la résolution propre de la source et par l'analyseur électrostatique. On peut améliorer la résolution en faisant précéder l'analyseur d'une lentille électrostatique décélératrice. En fait nous nous sommes contentés de porter la chambre de collision à un potentiel $\lesssim$ 1 keV.

## V.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié la formation d'ions $H^-$ dans les collisions de protons sur des atomes de Xe, Kr et Ar. Pour ces atomes de gaz rare, la spectroscopie optique fournit avec précision les potentiels d'ionisation simple et double (Moore (1949) ). On peut par conséquent déduire de nos expériences les mécanismes et les règles de sélection impliquées dans ces réactions.

La Figure V2 montre les spectres d'énergie de translation d'ions $H^-$ obtenus à pressions différentes et pour différentes énergies du faisceau incident. Ce spectre comparé aux premiers résultats de Appell et coll. (1972) montre l'amélioration en résolution obtenue avec l'appareillage qui vient d'être décrit. Les pics A, B et C dont l'intensité croît quadratiquement avec la pression de xénon dans la chambre de collision relèvent du processus II. Nous attribuons le pic A à deux transferts de charge successifs laissant le xénon ionisé dans l'état fondamental $^2P^o_{\frac{3}{2}}$ ; le pic B à la production de l'un des deux ions $Xe^+$ dans l'état $^2P^o_{\frac{1}{2}}$ et l'autre dans l'état $^2P^o_{\frac{3}{2}}$; et le pic C à la production des deux ions $Xe^+$ dans l'état $^2P^o_{\frac{1}{2}}$ .

Si nous définissons les sections efficaces suivantes

$$H^+ + Xe \longrightarrow H(1s) + Xe^+(^2P^o_{\frac{3}{2}}) \qquad \sigma^+_{\frac{3}{2}}$$

$$H^+ + Xe \longrightarrow H(1s) + Xe^+(^2P^o_{\frac{1}{2}}) \qquad \sigma^+_{\frac{1}{2}}$$

$$H(1s) + Xe \longrightarrow H^-(1s^2) + Xe^+(^2P^o_{\frac{3}{2}}) \qquad \sigma_{\frac{3}{2}}$$

$$H(1s) + Xe \longrightarrow H^-(1s^2) + Xe^+(^2P^o_{\frac{1}{2}}) \qquad \sigma_{\frac{1}{2}}$$

Les hauteurs de pics A, B et C sont respectivement proportionnelles à

$\sigma^+_{\frac{3}{2}}\sigma_{\frac{1}{2}}$ , $\sigma^+_{\frac{3}{2}}\sigma_{\frac{1}{2}} + \sigma^+_{\frac{1}{2}}\sigma_{\frac{3}{2}}$ , $\sigma^+_{\frac{1}{2}}\sigma_{\frac{3}{2}}$

On peut donc tirer des données expérimentales deux rapports de branchement mais qui ne peuvent être attribués sans ambiguité. Ainsi à une énergie incidente E = 1,5 keV nous trouvons:

$$\frac{\sigma^+_{\frac{3}{2}}}{\sigma^+_{\frac{1}{2}}} \quad \text{et} \quad \frac{\sigma_{\frac{3}{2}}}{\sigma_{\frac{1}{2}}} = 2,4 \pm 0,4 \quad \text{et} \quad 4,4 \pm 0,5$$

Nous avions attribué (Fournier, Benoit, Durup et March (1974) ) la valeur 2,4 au rapport $\frac{\sigma^+_{\frac{3}{2}}}{\sigma^+_{\frac{1}{2}}}$ et la valeur 4,4 au rapport $\frac{\sigma_{\frac{3}{2}}}{\sigma_{\frac{1}{2}}}$ . Cette hypothèse a été confirmée par des expériences du même type réalisées avec un appareil à deux chambres de collision successives remplies l'une d'argon, l'autre de xénon par Appell et coll. (1975).

D'autre part les sections efficaces différentielles que nous avons mesurées pour la première des deux collisions (voir plus haut, paragraphe II.3), confirment que le rapport $\frac{\sigma_{3/2}^{+}}{\sigma_{1/2}^{+}} \leq 2,5$ aux faibles valeurs du produit $E\theta$. Nous pouvons noter enfin que la voie $H(1s) + Xe^{+}(^2P^{o}_{3/2})$ prédomine sur la voie $H(1s) + Xe^{+}(^2P_{1/2})$ aux énergies de 1 keV à quelques keV. Ceci est en accord avec le "critère adiabatique" de Massey qui prévoit un maximum vers E = 1,8 keV pour la première voie et E = 25 eV pour la seconde.

Considérons maintenant les pics D, E et F dus au processus I. L'ion $Xe^{++}$ est formé ici dans sa configuration électronique fondamentale $(...5s^2\ 5p^4)$, à laquelle correspondent les cinq termes du multiplet $^3P_2$, $^3P_o$, $^3P_1$, $^1D_2$ et $^1S_o$. On remarque que seuls trois de ces termes apparaissent. Une éventuelle mais faible contribution des termes $^3P_o$ et $^3P_1$ apparaitrait à la même perte d'énergie que les ions $H^-$ formés lors du processus III (voir paragraphe V.1.). En opérant à basse pression et à faible énergie on pouvait espèrer faire apparaitre les composantes $^3P_o$ et $^3P_1$. Elles restent inférieures à la limite de détection qu'on peut estimer à 20% de l'intensité du pic $^3P_2$. Cependant les expériences effectuées par Fournier (1975) au S.R.I. à l'aide d'un appareil permettant de faire une étude angulaire ont montré que pour un angle de diffusion $\theta = 1$ deg. et E = 300 eV on mesure une proportion non négligeable de $^3P_{o,1}$.
La fig.V2 montre aussi que la proportion relative de $^3P_2$ et $^1S_o$ par rapport à l'état $^1D_2$ varie avec l'énergie. Une étude angulaire peut seule fournir le support d'une interprétation théorique.
Les expériences de Martin (IX ICPEAC 1975) montrent que les sections efficaces totales pour ces processus sont dix fois plus faibles que celles conduisant à H(2p) (processus C et D du chapitre II). Le diagramme d'états basé sur les règles de corrélation diabatique Barat - Lichten (1972) (fig.II.6b) suggère un modèle moléculaire expliquant l'observation de la voie $H^- + Xe^{++}$.
D'autre part Kubach et Sidis déduisent de leur calcul moléculaire l'existence d'un couplage électronique direct non négligeable entre l'état correspondant à la voie d'entrée et l'état correspondant à cette voie diexcitée. Ce couplage vaut environ le dixième de celui existant entre la voie d'entrée et la voie de simple échange de charge, ce qui explique l'importance des phénomènes observés.

Les oscillations observées sur les rapports de branchement entre $^1D_2$, $^3P_2$ et $^1S_o$, fig.V3 , peuvent provenir de couplages à grande distance internucléaire.

La prédominance de la voie $Xe^{++}$ ($^1D_2$) + $H^-$, qui se retrouve comme on le verra plus loin dans le cas des autre gaz rares lourds, indique que cette voie est directement couplée à la voie d'entrée. La présence de la composante J = 2 du $^3P$ parait donc liée à un couplage spin-orbite, à moyenne et grande distance internucléaire, entre les voies menant à $^1D_2$ et à $^3P_2$. La voie vers le $^3P_1$, qui n'a pas de composante $\Omega = 0^+$ mais seulement $0^-$ (strictement interdit ) et 1, ne peut être peuplée que par couplage rotationnel et il est logique qu'elle n'apparaisse qu'à des angles de diffusion non nuls. La voie vers le $^3P_o$ est probablement peuplée par couplage spin-orbite avec le $^1S_o$, lui-même formé avec une moindre section efficace que le $^1D_2$, ce qui suffit à expliquer la non observation du $^3P_o$ à angle nul (Fournier et coll. 1974).

La figure V 4 montre un spectre de perte d'énergie des ions $H^-$ formés lors de la collision de protons sur des atomes de krypton. Dans ce cas le couplage spin-orbite est moins important que dans le cas du xénon, il s'ensuit que la composante $^3P$ est moins importante.

Cette tendance se confirme dans le cas de l'argon et la fig.V 5 montre que la conservation du spin est totale. Ceci avait été discuté en détails dans la thèse de Doctorat de Appell (1972).

Le tableau V1 montre la comparaison des valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation double par le xénon, le krypton et l'argon avec les valeurs tirées des tables spectroscopiques de Moore (1949). Nos énergies concordent à 0,05 eV près ce qui contredit les expériences récentes de Johnson et Morrison (1975).

TABLEAU V.1. - POTENTIEL D'IONISATION DOUBLE (eV)

| état de l'ion double | Xénon | | Krypton | | Argon | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | valeurs spectroscopiques | valeurs expérimentales | valeurs spectroscopiques | valeurs expérimentales | valeurs spectroscopiques | valeurs expérimentales |
| $^3P_2$ | 33,327 | 33,3 + 0,05 | 38,556 | 38,6 + 0,1 | 43,375 | |
| $^3Po$ | 34,335 | | 39,215 | | 43,513 | |
| $^3P_1$ | 34,541 | | 39,120 | | 43,570 | |
| $^1D_2$ | 35,447 | 35,5 $\pm$ 0,05 | 40,37 | 40,4 $\pm$ 0,05 | 45,112 | 45,1 $\pm$ 0,05 |
| $^1So$ | 37,963 | 38 $\pm$ 0,05 | 42,656 | 42,5 $\pm$ 0,1 | 47,498 | 47,6 $\pm$ 0,2 |

V.4. APPLICATION A LA DETERMINATION DES POTENTIELS D'IONISATION DOUBLE

(Molecular Physics, 1975, 30)

# Electronic states of $C_2H_4^{++}$ from double charge transfer spectroscopy and from SCF–CI calculations

by C. BENOIT

Laboratoire des Collisions Ioniques†,
Université de Paris-Sud—91405 Orsay, France

and J. A. HORSLEY

Laboratoire de Photophysique Moléculaire,
Université de Paris-Sud—91405 Orsay, France

(*Received* 4 *December* 1974)

Double ionization potentials of the ethylene molecule corresponding to the formation of the ground state and lower-lying excited states of $C_2H_4^{++}$ have been measured by means of double charge transfer spectroscopy. The experimental results are compared with the results of accurate SCF–CI calculations on $C_2H_4^{++}$. Very good agreement between the experimental and theoretical double ionization potentials is obtained enabling a full interpretation of the double charge transfer spectrum of $C_2H_4$ to be given.

## 1. Introduction

Double charge transfer spectroscopy provides relatively accurate values of vertical transition energies from ground-state molecules to the corresponding doubly-charged ions in their various electronic levels [1–3]. It has been shown recently that in the case of the ammonia molecule these transition energies compare well with the values obtained from *ab initio* calculations [3]. The present paper reports similar measurements and calculations for the ethylene molecule. The measurements were performed with a higher energy resolution than in the earlier work of Appell *et al.* [2 b] so that a full comparison between theory and experiment is now possible.

## 2. Experiment

The experiment essentially consists [1, 2] of a measurement of the translational energy spectrum of $H^-$ ions produced in collisions of fast $H^+$ ions on target gas molecules by process (I) or (II)

$$H^+ + M \rightarrow H^- + M^{++} \qquad \text{(I)}$$

$$\begin{cases} H^+ + M \rightarrow H + M^+ \\ H + M \rightarrow H^- + M^+ \end{cases} \qquad \text{(II)}$$

† Part of the Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, associated with the C.N.R.S.

where M stands for the ethylene molecule in this case. The difference in energy of $H^-$ and $H^+$ thus yields double ionization potentials in process (I) and sums of single ionization potentials in process (II). The features of the spectrum which belong to process (I) or (II) are distinguished by their dependence on the pressure of the target gas M, which is linear or quadratic, respectively.

The present experiments were performed on the apparatus which was built by Fournier [4]. The $H^+$ ions are produced in a unoplasmatron source, mass selected by a Wien filter and accelerated to 3·5 keV before entering the collision chamber where the target gas is introduced. The angular width of the primary beam is $4{\cdot}5 \times 10^{-4}$ rad. The resulting $H^-$ ions are energy-analysed in a 127° electrostatic analyser and collected by a channeltron multiplier. The secondary

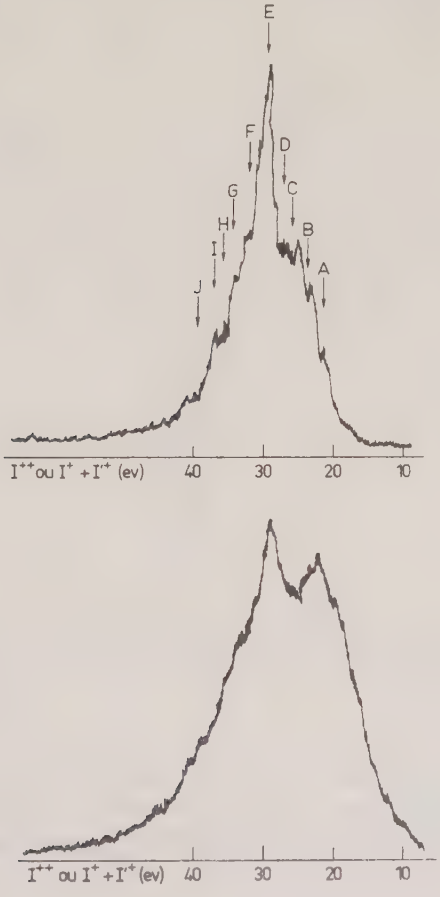



Figure 1. Kinetic energy spectra of $H^-$ ions formed upon collision of 3·5 keV $H^+$ on $C_2H_4$. Upper and lower curves refer to lower and higher pressures in the collision chamber. The energy scale is directly indicated in terms of double ionization potentials ($I^{++}$) or sums of single ionization potentials ($I^+ + I'^+$). The arrows show the values of $I^{++}$ from the *ab initio* calculation (peaks E to J) and of $I^+ + I'^+$ from photoelectron spectroscopy (peaks A to D). Ordinates are in arbitrary units for each curve.

beam is collimated by the exit hole of the collision chamber and the entrance slit of the analyser. This ensures an angular width of $2 \times 10^{-3}$ rad. The scattering angle may thus be estimated to be $0 \pm 0{\cdot}1°$. The energy resolution is less than 1 eV. The spectra obtained at two different pressures are shown on figure 1. The zero of the energy scale was calibrated in a special run where the target gas was a mixture of ethylene and xenon ; the double charge transfer spectrum of Xe was found by Fournier *et al.* [5] to be in excellent agreement with the well-established spectroscopic data.

It appears that peaks A, B, C and D increase most rapidly with pressure and thus belong to process (II) ; peaks E, F, G, H, I and J increase less rapidly with pressure and thus belong to process (I). We shall now discuss in more detail the two parts of the spectrum. Table 1 lists the possible sums of ionization potentials $I^+ + I'^+$, where $I^+$ and $I'^+$ are taken from the vertical ionization potentials determined by photoelectron spectroscopy [6], namely 10·5, 13·0, 14·7, 16·0, 19·0 and 23·6 eV. Other states, needing an ionization plus excitation process, which do not appear in photoelectron spectra, are likely to be negligible also in charge transfer events such as process (II).

| Peak | $(I^+ + I')$/eV | |
|---|---|---|
| | Predicted | Measured |
| B | 23·5 | 23·4 ± 0·7 |
| A | 21·0 | 21·0 ± 0·7 |
| C | 25·2 | 25·0 ± 0·7 |
| D | 26·5 | 27·2 ± 0·7 |
| | 26·0 | |
| | 27·7 | |
| E (partly) | 29·0 | |
| | 29·5 | |
| | 29·4 | |
| | 30·7 | |
| | 32·0 | |
| | 33·7 | |
| | 35 | |
| | 38 | |

Table 1. Sums of two ionization potentials predicted and observed for process (II), ordered by decreasing intensities as expected from the energy defects of the two steps of the process.

The order of the states in table 1 is the order of decreasing expected intensity. As may be seen from table 1 there is a very good agreement between predicted and observed peaks particularly for the most intense peaks. The group of peaks 29·0, 29·4 and 29·5 probably contributes to the peak observed at 29·4 which arises mainly from process (I). The peaks at 27·7, 30·7, 33·7 eV and higher energies are too weak to be separated from the noise, and therefore it is likely that the peak expected at 32·0 eV does not appear either, in other words that the peak actually observed at this value (peak F) arises from process (I). This assertion is also supported by a comparison of the peaks heights of C–D

and F at the two target gas pressures (figure 1) : F is unresolved in the higher-pressure spectrum whereas C–D is almost as high as E. Further evidence supporting the assignment of peak F to process (I) will be given in the next section.

The assignment to process (I) of peak E, and of all the peaks of higher energy loss, is supported by inspection of reference [2 b]. The energy calibration in that experiment, which was performed by using $C_2H_4$ and the calibrating gas (argon) as target gases in successive runs, differs from ours by as much as 2 eV (with reference to the location of the main peak E). The present calibrating process, where test gas and calibrating gas were used simultaneously, seems more reliable, inasmuch as the energy resolution in the present work is higher than in the earlier one. The agreement between the predicted and observed peaks of process (II) (see above) also strongly supports the present calibration of the energy scale. Figure 2 shows the spectrum of Appell† *et al.* [2 b], which we have replotted with the corrected energy scale using the same letters as in figure 1 to identify the corresponding peaks. Since this spectrum was obtained at a lower target pressure and at a slightly higher incident energy than in the present work (4 keV instead of 3·5 keV), all the peaks corresponding to process (II) have a much lower relative contribution than in the present experiment (figure 1). The identification of peaks E, F, J and their assignment to single-collision double charge transfer processes is thus straightforward. This is particularly important for peak F. Peaks G, H and I are not separated on the spectrum of figure 2 but their assignment to process (I) is also confirmed.

It should be noted that the arrows in figures 1 and 2 indicate the *ab initio* calculated values of the transition energies from $C_2H_4$ to the successive singlet levels of $C_2H_4^{++}$ (see below).

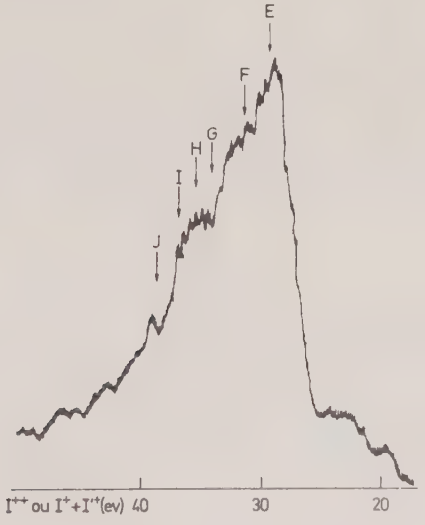



Figure 2. Spectrum, similar to figure 1, replotted from reference [2 b] after shifting the energy scale for agreement of the position of peak E with figure 1. The arrows show the values of $I^{++}$ from the *ab initio* calculation.

† We are grateful to Dr. J. Appell who provided us with her original spectra.

## 3. Calculations

*Ab initio* configuration interaction (CI) calculations were carried out on the ground state and lowest-lying excited states of $C_2H_4^{++}$ and also on the ground state of the neutral molecule.

The electronic configuration of the ethylene molecule is

$$(1a_g)^2(1b_{1u})^2(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2.$$

Assuming that a given state can be approximately represented by a single electronic configuration, the lowest-lying states of $C_2H_4^{++}$ are therefore as follows:

$$\begin{array}{ll}
(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^0 & {}^1A_g \\
(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^1(1b_{3u})^1 & {}^1A_u \\
(1b_{2u})^2(3a_g)^1(1b_{3g})^2(1b_{3u})^1 & {}^1B_{3u} \\
(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^0(1b_{3u})^2 & {}^1A_g \\
(1b_{2u})^1(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^1 & {}^1B_{1g} \\
(1b_{2u})^2(3a_g)^1(1b_{3g})^1(1b_{3u})^2 & {}^1B_{3g} \\
(1b_{2u})^2(3a_g)^0(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2 & {}^1A_g
\end{array}$$

The sets of molecular orbitals used to construct the configurations were obtained by SCF calculations on the ground states of $C_2H_4$ and $C_2H_4^{++}$. In the SCF calculations a basis set of gaussian lobe orbitals was used. The basis set for the carbon atom was that given by Whitten [7]. The function with the smallest exponent in the s groups and the function with the smallest exponent in the p group were allowed to vary independently in the SCF calculation. A five-component contracted Gaussian group was used to represent the hydrogen 1s orbital [8]. The exponents of the gaussian functions in this group were all multiplied by a scale factor of 2 (equivalent to a scale factor of $\sqrt{2}$ for exponential functions) and the function with the smallest exponent was allowed to vary independently in the SCF calculation.

The CI calculations were carried out using the method of Whitten and Hackmeyer [9]. The electronic state of interest is first expressed as a linear combination of a relatively small number of configurations. These configurations are generated by performing single and double excitations from a set of parent configurations, these being the most important contributors to this state. A configuration $\phi$ is included in the CI calculation if

$$\frac{|\langle\phi|H|\psi\rangle|}{\langle\phi|H|\phi\rangle - \langle\psi|H|\psi\rangle} \geq \delta$$

where $\psi$ is the linear combination of configurations representing the state of interest. In the present calculations $\delta$ was fixed at $5 \times 10^{-5}$. The $1a_g$ and $1b_u$ core orbitals were always kept doubly occupied and the two highest virtual orbitals (energy $\sim 200$ hartree) were always kept vacant. Under these conditions about 2000 Slater determinants were included in the final CI calculation on each state.

The SCF orbitals of the ground state of $C_2H_4^{++}$ were used in the CI calculations of the excited state of $C_2H_4^{++}$ but this should have a negligible effect on the calculated energy owing to the large number of configurations included in the CI.

| State | Experimental results | | Results of calculation | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Peak $I^{++}$/eV | SCF total energy/hartree | CI total energy/hartree | $I^{++}$/eV |
| $C_2H_4$ | | | | | |
| $^1A_g$ | | | −78·0035 | −78·1807 | — |
| $C_2H_4^{++}$ | | | | | |
| $^1A_g$ | E | 29·4 ± 0·5 | −76·9708 | −77·0865 | 29·76 |
| $^1A_u$ | F | 32·2 ± 0·7 | | −77·0095 | 31·86 |
| $^1B_{3u}$ | G | 34·0 ± 0·7 | | −76·9125 | 34·51 |
| $^1A_g$ | | | | −76·9096 | 34·59 |
| $^1B_{1g}$ | H | 35·2 ± 0·7 | | −76·8631 | 35·85 |
| $^1B_{3g}$ | I | 37·0 ± 0·7 | | −76·8101 | 37·29 |
| $^1A_g$ | J | 40 ± 1 | | −76·7428 | 39·12 |

Hartree = a.u. of energy ≈ 4·35981 aJ ≈ 27·2116 eV.

Table 2. Observed and calculated double ionization energies.

## 4. Discussion

It has been shown in the case of noble gases and of some diatomic target species [2, 10] that process (I) leads only to singlet $M^{++}$ when M consists of light atoms. Therefore the comparison between theory and experiment will take into account only singlet states of $C_2H_4^{++}$. Table 2 lists the lowest-lying states of $C_2H_4^{++}$ with their calculated energies (with respect to $C_2H_4$ ground state) and the corresponding energies from the experimental spectra. As may be seen in figure 1, remembering that the energy scale was accurately calibrated, the agreement between theory and experiment is excellent and always within the experimental uncertainty of about 0·7 eV. It is interesting to note that the $^1A_u$ first excited state lies almost half-way between the ground state and the state obtained by removing two electrons from the $1b_{3g}$ orbital, as a very naive model which ignores inter-electron repulsion would lead one to expect. Doubly-ionized ethylene differs in this respect from doubly ionized ammonia for which the first excited state lies significantly closer to the ground state than to the second excited state [3].

It has been questioned whether symmetry selection rules would apply to double charge transfer processes on non-linear molecules [2 b, 10]. Ethylene is a very interesting molecule in this respect since it has three symmetry planes. Inspection of the symmetry properties of the different states of $C_2H_4^{++}$ shows that process (I) cannot lead to the $^1A_u$ state (31·86 eV, peak F) whenever the incident proton is moving (classically) in any of the three symmetry planes of $C_2H_4$, unless $C_2H_4^{++}$ is produced in a vibrational state antisymmetric with respect to the relevant plane. The same holds for the state $^1B_{3g}$ at 37·29 eV (peak I) but only with respect to two symmetry planes. The quantum-mechanical equivalent of that statement may be obtained in a way similar to the treatment of atom–diatom collisions by Durup [11] if the $H^-$ ion is scattered at zero angle with respect to the incident $H^+$ beam, no vibronic state of $C_2H_4^{++}$ belonging to the $^1A_u$ representation may occur when the orientation of the $C_2H_4$

molecule (the rotation of which is assumed to be frozen) is such that the direction of the $H^+$ beam is parallel to any of the three symmetry planes of the molecule. The fact that the F peak appears as distinctly as its neighbours may be due to any of the following reasons :

(i) the particular orientations of the molecule for which the transition is forbidden are not typical of the average situation ;

(ii) the condition of zero scattering angle is not fully satisfied because of the finite angular resolution of the apparatus (see reference [11] for the order of magnitude) ;

(iii) the $^1A_u$ state is formed with an odd quantum member in a non-totally symmetric vibrational mode.

Explanations (i) and/or (iii) are the most likely ones since in the case of the collision $H^+$ on $O_2$, where neither (i) nor (iii) applied but only (ii) a symmetry-forbidden transition was indeed absent from the spectrum [2 a] in spite of an angular resolution lower than in the present experiment.

## References


[1] Fournier, P. G., Appell, J., Fehsenfeld, F. C., and Durup, J., 1972, *J. Phys.* B, **5**, L58.

[2] Appell, J., Durup, J., Fehsenfeld, F. C., and Fournier, P. G., (a) 1973, *J. Phys.* B, **6**, 197. (b) 1974, *Ibid.*, **7**, 406.

[3] Appell, J., and Horsley, J. A., 1974, *J. chem. Phys.*, **60**, 3445.

[4] Fournier, P. G. (to be published).

[5] Fournier, P. G., Benoit, C., Durup, J., and March, R. E., 1974, *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* B, **278**, 1039.

[6] Turner, D. W., 1970, *Molecular Photoelectron Spectroscopy* (Wiley–Interscience) ; Lindholm, E., Fridh, C., and Åsbrink, L., 1972, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **54**, 127.

[7] Whitten, J. L., 1966, *J. chem. Phys.*, **44**, 359.

[8] Fink, W. H., and Allen, L. C., 1967, *J. chem. Phys.*, **46**, 2261.

[9] Whitten, J. L., and Hackmeyer, M., 1969, *J. chem. Phys.*, **51**, 5584.

[10] Appell, J., 1972, Thèse de Doctorat, Orsay.

[11] Durup, J., 1973, *Chem. Phys.*, **2**, 226.

REFERENCES DU CHAPITRE V

AFROSIMOV, V.V., MAMAEV, V.Y., PANOV, M.N., et FEDORENKO, N.V. (1969)
Soviet Physics J.E.T.P. 28 52

APPELL, J.
Thèse de Doctorat ORSAY 1972

APPELL, J., DURUP, M., PHAM, D., et DURUP, J.
23th Annual Conf. Mass. spectrometry HOUSTON (TEXAS) 1975

DURUP, J., APPELL, J., FEHSENFELD, F.C., et FOURNIER, P.C. (1972)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. vol.5 L110 - 114

FOGEL, I.M., MITIN, R.V., KOZLOV, V.F. et ROMASHKO, N.D. (1959)
Soviet Physics J.E.T.P. 35 390, 395

FOURNIER, P.G. (1975)
VII Coll. Nat. Sur la Physique des Collisions BORDEAUX

FOURNIER, P.G., APPELL, J., FEHSENFELD, F.C., et DURUP, J. (1972)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 5 L58 - 62

FOURNIER, P.G., BENOIT, C., DURUP, J., et MARCH, R.E. (1974)
C.R.A.S. 278 Série B 1039, 1041

FOURNIER, P.G., MARCH, R.E., BENOIT, C., GOVERS, T.R., APPELL, J.,
FEHSENFELD, F.C., et DURUP, J. (1973)
VIII ICPEAC (abstracts of papers) ed. C.B. Cobic et M.V. Kurepa

JENSEN, K., et VEJE, E. (1974)
Nucl. Inst. Methods 122 511

MARTIN, P.J., et JAECKS, D.H. (1975)
IX ICPEAC (abstracts of papers) ed. J.S. Risley et R. Geballe
vol.1 pp 173 - 174

MENZINGER, M., et WALHIN, L. (1969)
Rev. Sci. Inst. 40 102, 105

MOORE, C. (1949)
Atomic energy levels Nat. Bur. Stand. WASHINGTON D.C.

TOBUREN, L.H., et NAKAI, M.Y. (1969)
Phys. Rev. 177 191, 196

WALKIN, L. (1964)
Nucl. Inst. Methods 27 55, 60

WILLIAMS, J.F. (1966)
Phys. Rev. 150 7, 10

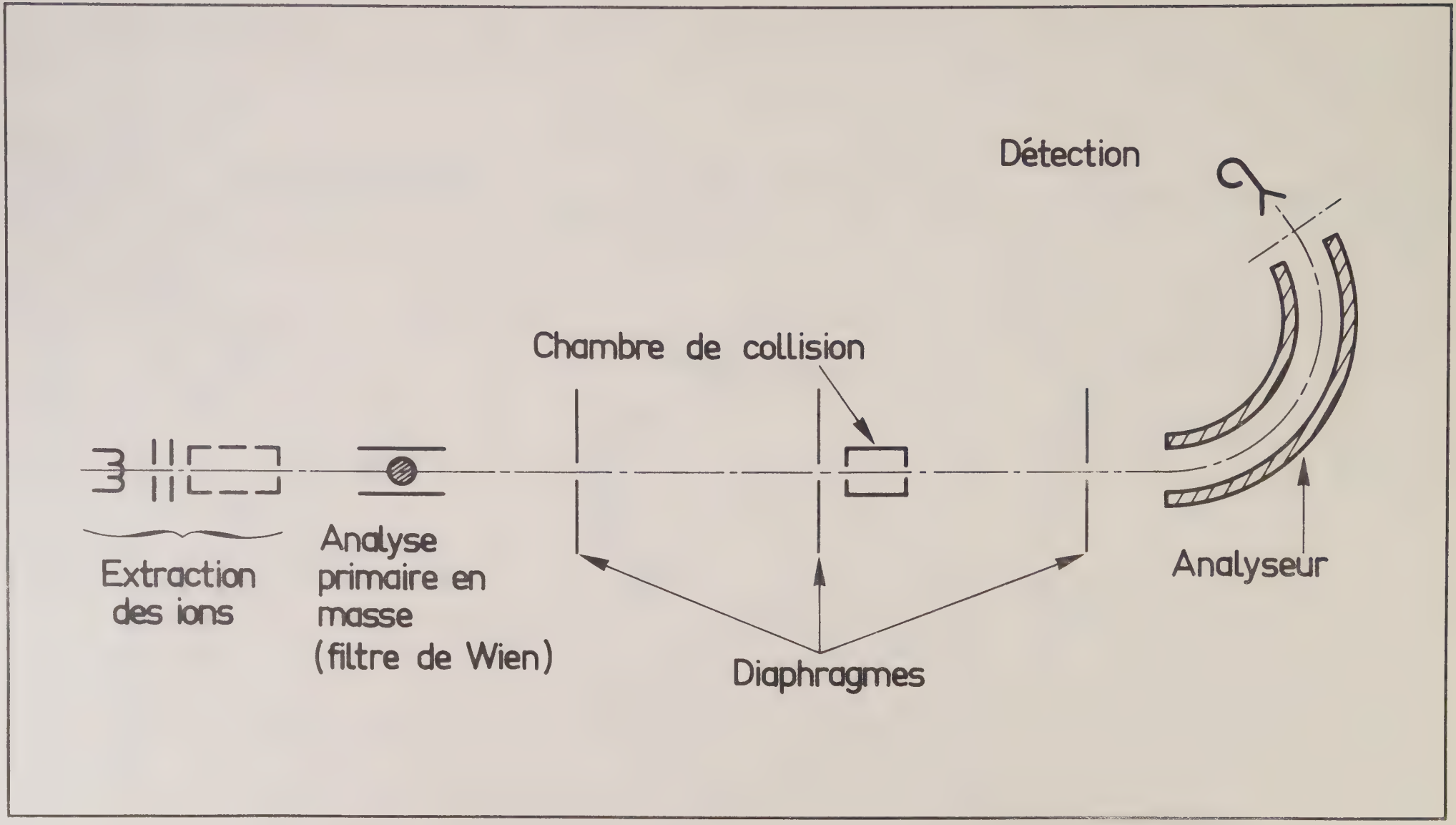



Fig. V.1. Représentation schématique de l'appareil.

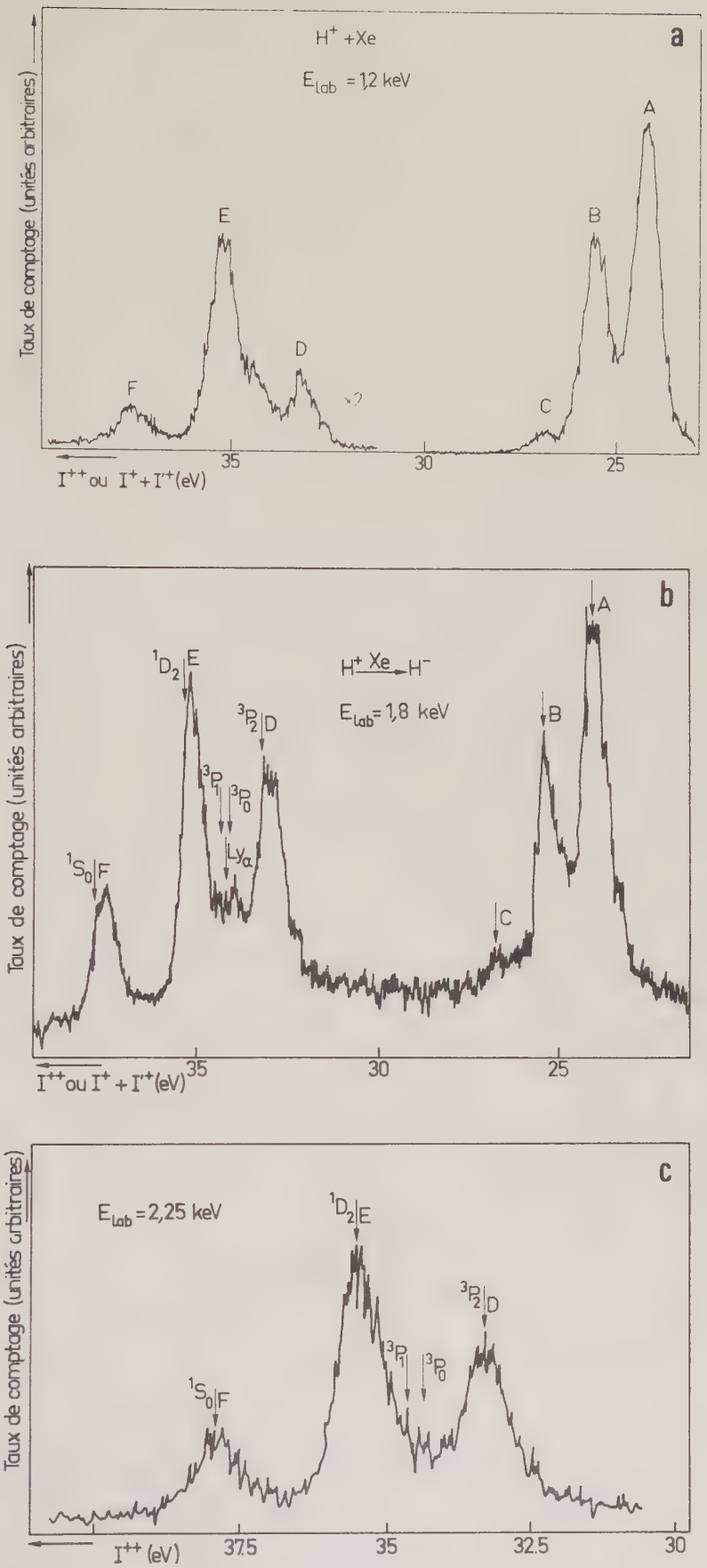



Fig.V.2. Spectres d'énergie de translation d'ions $H^-$ formés lors de la collision $H^+ + Xe$.
a) $E_{lab}$ = 1,2 keV, pression de Xe = 1,5 μ
b) $E_{lab}$ = 1,8 keV, pression de Xe = 1 μ
c) $E_{lab}$ = 2,25 keV, pression de Xe = 0,8 μ

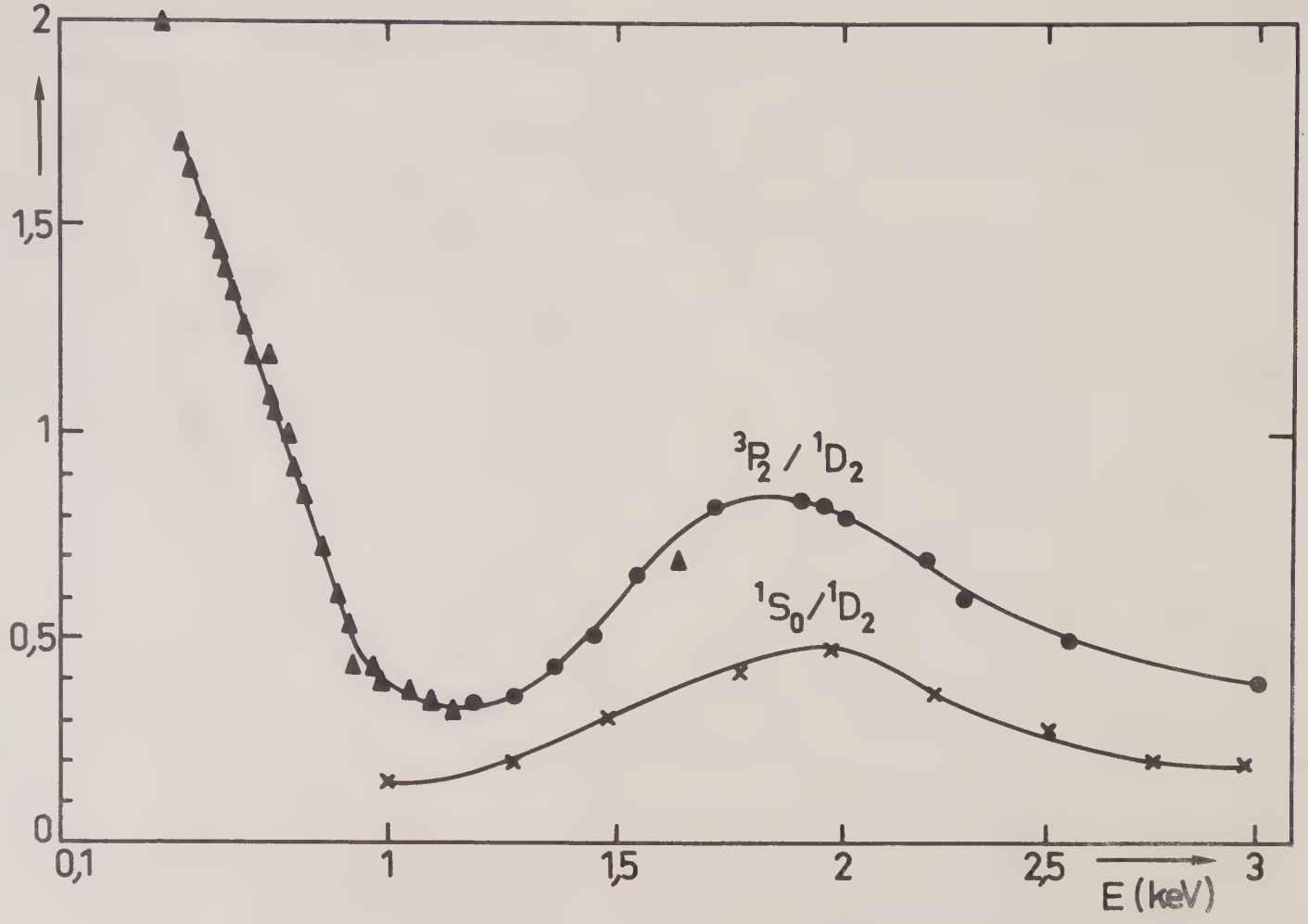



Fig. V.3. Dépendance en fonction de l'énergie des rapports $^3P_2/^1D_2$ et $^1S_o/^1D_2$

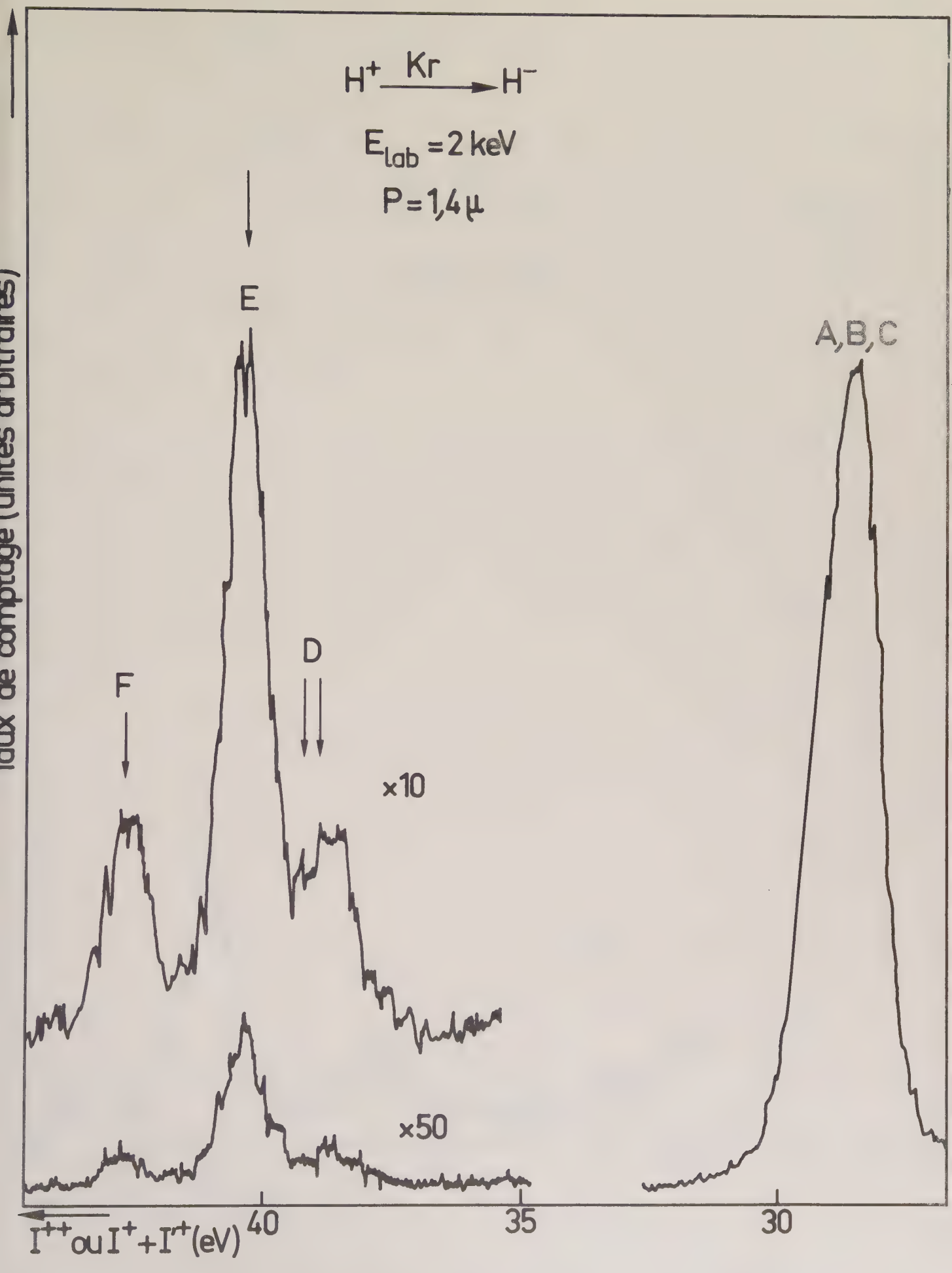



Fig. V.4. Spectre d'énergie de translation d'ions $H^-$ formés lors de la collision proton-krypton pour $E_{lab}$ = 2 keV.

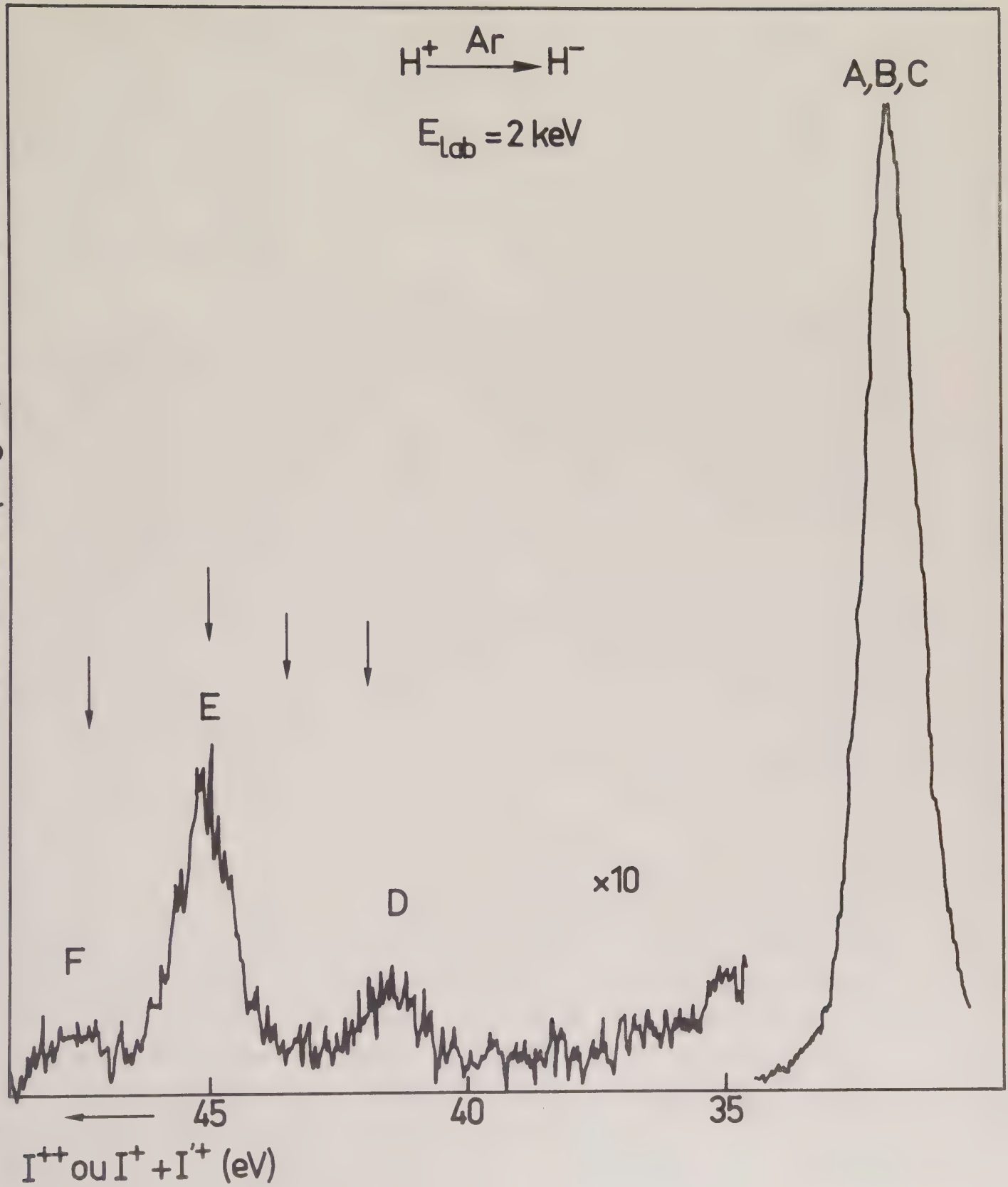



Fig. V.5. Spectre d'énergie de translation d'ions $H^-$ formés lors de la collision proton-argon pour $E_{lab}$ = 2 keV.

# CHAPITRE VI

## VI.1. INTRODUCTION

Dans le but d'effectuer l'étude des collisions d'atomes d'hydrogène rapides sur des atomes de gaz rare , nous avons utilisé la même méthode expérimentale que celle décrite au paragraphe 2 du chapitre I. La seule modification introduite réside évidemment dans l'utilisation d'un faisceau d'atomes d'hydrogène neutres rapides. Ces atomes rapides sont obtenus par l'échange de charge de protons sur des atomes de krypton ou d'argon dans une chambre intermédiaire. A la sortie de la chambre, les ions résiduels sont défléchis par un champ électrique.

Le système H + He qui est le plus simple puisqu'il ne comporte que 3 électrons a pu être étudié en détail. Un modèle moléculaire simple, à deux états, est présenté. Dans le cadre de ce modèle nous avons pu effectuer le calcul des sections efficaces différentielles et totales pour le plus important des processus d'excitation. De l'interprétation simple que nous avons pu faire dans le cas H + He nous avons pu déduire qualitativement les mécanismes donnant naissance aux processus observés dans les collisions H + Ne et H + Ar.

Les systèmes atome d'hydrogène-gaz rares ont déjà été étudiés par différents auteurs qui ont mesuré des sections efficaces totales d'excitation et les taux de polarisation de la raie Lyman-α . Les mesures antérieures se situent dans la gamme d'énergie 1-70 keV: Van Eck et coll. (1964) ont obtenu pour des énergies $10 < E < 35$ keV des sections efficaces totales d'excitation de l'hélium (mesurées par l'observation de la lumière émise) dont l'ordre de grandeur est de $10^{-19}$ cm$^2$. Dans la gamme d'énergie $1 < E < 25$ keV Birely et Mc Neal (1972) ont mesuré des sections efficaces totales d'excitation de l'hydrogène dans l'état 2p dont l'ordre de gran-

deur est cent fois plus élevé que les précédentes. Leurs résultats reproduisent assez bien ceux de Dose et coll (1968) et Orbeli et coll (1970)

Sur le plan théorique, des calculs basés soit sur l'approximation de Born ( Levy II (1969) ), soit sur la méthode du paramètre d'impact incluant plusieurs états atomiques (Flannery (1969) ) confirment ces ordres de grandeur.

Nous présentons ici des mesures de sections efficaces différentielles dans la gamme d'énergie 0,3 - 1,5 keV et dans le domaine angulaire $0,2 < \theta < 2$ deg. La réaction de neutralisation qui permet de former des atomes d'hydrogène rapides a été étudiée en détails aux chapitres III et IV; typiquement à E = 500 eV et $\theta = 0,8$ deg le rapport $H^*(n = 2)$ à H(1s) est de 5%. L'acceptance angulaire de la chambre de collision, définie par la fente de sortie de la chambre d'échange 1,2mm et la fente d'entrée de la chambre de collision 0,2mm, distantes de 100mm, est de 0,3 deg. Dans ces conditions on peut dire que les pics B et C observés correspondent bien à des processus se produisant dans la chambre de collision.

## VI.2. IDENTIFICATION DES PROCESSUS OBSERVES

La figure VI 1 présente des spectres de perte d'énergie pour des atomes d'hydrogène diffusés par les atomes d'hélium à diverses valeurs de l'angle $\theta$ et de l'énergie. On peut y distinguer le pic élastique A. Les pics B et C correspondent à l'excitation de l'hydrogène dans les états n = 2 et n = 3:

A $\quad H + He \rightarrow H(1s) + He(1s^2)$

B $\quad \rightarrow H(n = 2) + He(1s^2) \qquad \Delta E = 10,20eV$

C $\quad \rightarrow H(n = 3) + He(1s^2) \qquad \Delta E = 12,05eV$

Il est important de souligner que seul l'atome d'hydrogène est excité, l'atome d'hélium restant dans l'état fondamental.

## VI.3. SECTIONS EFFICACES DIFFERENTIELLES

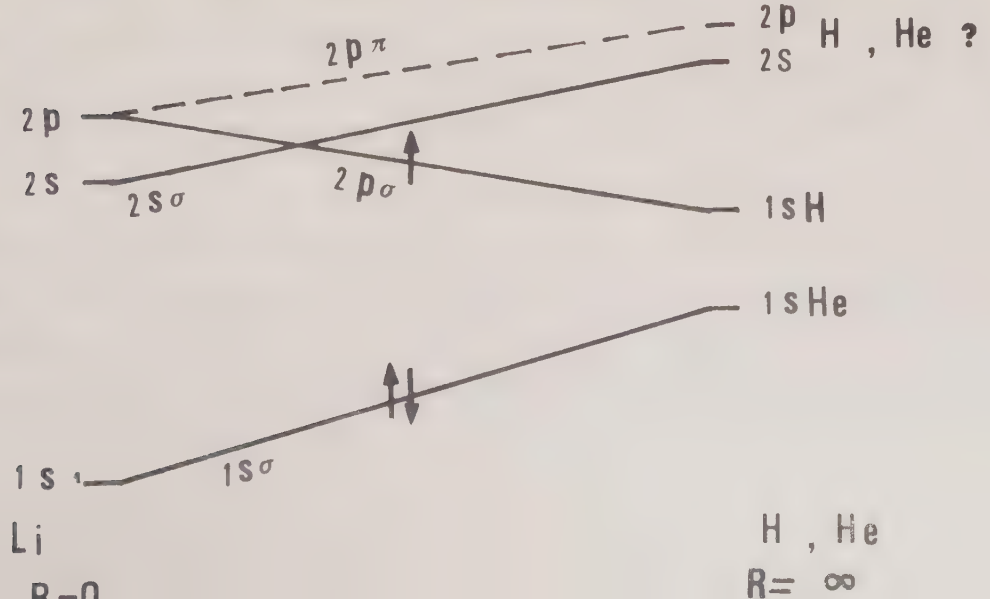
Les sections efficaces différentielles en valeurs

relatives pour E = 0,5 keV, E = 1 keV et E = 1,5 keV sont représentées sur la fig.VI 2 en coordonnées réduites. La section efficace différentielle réduite $\rho_B$ ne présente aucune structure et son maximum se déplace de 600 eV deg à 450 eVdeg quand E varie de 0,5 à 1,5 keV. La section efficace réduite $\rho_c$ relative au processus C présente une forme très voisine et leur rapport croit avec l'énergie: $\rho_C/\rho_B$ = 0,28 , 0,37 et 0,44 pour E valant respectivement 420 eV, 530 eV et 630 eV. Dans la gamme d'énergie 0,5 - 2 keV nous verrons qu'il est justifié d'interpréter les mécanismes observés par une approche moléculaire.

## VI.4. INTERPRETATION

Le système H+He est le plus simple des systèmes atome d'hydrogène atome de gaz rare. L'observation des résultats expérimentaux montre, que seul l'hydrogène est excité, que l'excitation n = 2 est importante et qu'à énergie croissante l'importance des niveaux n ⩾3 augmente. Nous n'observons pas d'excitation de l'hélium. Ceci est à rapprocher des mesures de Van Eck et coll( 1964) dans lesquelles pour E ⩾10 keV la section efficace totale d'excitation de He est voisine de $10^{-19}$cm$^2$ c'est à dire cent fois plus faible que les sections efficaces d'excitation de l'hydrogène.

Seul l'électron de l'hydrogène joue donc un rôle actif alors que les électrons 1s de l'hélium restent spectateurs et occupent la couche la plus interne du système.
Ce comportement est en accord avec les déductions que l'on peut faire à partir du diagramme de corrélation diabatique des orbitales .
(construit suivant les règles de Barat - Lichten (1972) ).



On y voit clairement que l'orbitale 1s de He corrélée à l'orbitale 1s du Li reste interne quelle que soit la distance internucléaire, alors que l'orbitale 1s de H est promue et couplée radialement à l'orbitale $2s\sigma$ et rotationnellement à l'orbitale $2p\pi$ .

Dans le but de déterminer les processus d'excitation qu'entraine la promotion de l'électron 1s nous construisons le diagramme d'états. L'atome uni est le lithium de configuration électronique $1s^2 2s$ dans son état fondamental. L'état correspondant à la voie $H^+ + He(1s^2)$ est corrélée à $Li^+(1s^2)$. Les états correspondants aux voies $He^* + H(1s)$ sont corrélées aux états excités li(1s2pnl). Pour identifier les voies menant à $He(1s^2) + H(n = 2)$, nous devons chercher vers quelle limite se dissocie l'état $Li(1s^2 2p)$. L'énergie de l'orbitale moléculaire $2p\pi$ prendra des valeurs différentes suivant que cet état se dissocie en $H^+ + He^-(1s^2 2p)$ ou en $H(n = 2) + He(1s^2)$. Nous avons convenu de corrèler au plus bas c'est à dire d'admettre que l'état moléculaire corrélé à l'atome uni $Li(1s^2 2p)$ se dissocie vers $H(n = 2) + He(1s^2)$. La fig. VI 3 représente le diagramme d'états ainsi obtenu. Deux mécanismes peuvent être responsables de l'excitation sélective de H(n = 2) :

Tout d'abord le couplage radial $(1s\sigma)^2 (2p\sigma) - (1s\sigma)^2 (2s\sigma)$. Cependant nous pouvons penser qu'au croisement A l'interaction est faible par analogie avec ce qui a lieu pour $He^+ + H$. De plus ce croisement se situe à une distance internucléaire trop petite ($R \sim 0,5$ u.a) Lesech et Aubert (1976), Junker et Browne (1974) pour être atteinte dans le domaine angulaire exploré. En effet dans la mesure où il est justifié de faire une analogie avec le système $He^+ + H$ à E = 500 eV un paramètre d'impact de 0,5 u.a correspondrait à un angle de diffusion de 10 deg., nettement au-delà du domaine angulaire que nous avons exploré (0,2 à 2 deg.).

Le second mécanisme possible provient du couplage rotationnel $(1s\sigma)^2 (2p\sigma) - (1s\sigma)^2 (2p\pi)$ qui conduit à une excitation sélective de H(2p). On sait qu'un mécanisme similaire a été proposé avec succès dans le cas des systèmes voisins $H^+ + H$ (Bates et coll. (1964)) et plus récemment $He^+ + H$ (Fayeton et coll. (1976) Lesech et coll. (1976)).

Si l'excitation des états H(n = 2) est bien comprise il n'en est pas de même pour celle des niveaux $n \geq 3$. Il faut aussi noter que l'excitation de ces niveaux supérieurs est plus importante que dans les cas voisins $H^+ + H$ et $He^+ + H$ pour lesquels le même mécanisme primaire (le couplage rotationnel $2p\sigma - 2p\pi$ ) peuple exclusivement les

niveaux H(n = 2) Chidichimo-Frank et coll. (1974) dans le cas $H^+ + H$. Cependant le comportement identique des SED pour l'excitation des niveaux n = 2 et n = 3 suggère que le même mécanisme primaire est à l'origine de l'excitation de ces différents niveaux: l'excitation des niveaux $n \geq 3$ serait induit par un couplage non localisé à grande distance avec le niveau n = 2. Ces niveaux ne sont séparés que de 1,8 eV. De plus l'importance de telles transitions doit augmenter avec l'énergie.

## VI.5. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE DIFFERENTIELLE

A basse énergie il parait justifié de se limiter à un traitement collisionnel simple à deux états en ne considérant que l'état fondamental de symètrie $^2\Sigma$ et le premier état excité de symètrie $^2\Pi$ (se dissociant en H(2p) + He($1s^2$) couplés rotationnellement à petite distance internucléaire.

Michels et Harris (1963) ont effectué un calcul ab initio de la molécule H He. Ils ont déterminé l'état $^2\Pi$ pour $1 < R < 10$ Bohrs et l'état fondamental $^2\Sigma^+$ entre 1 et 4 Bohrs. Miller et Schaeffer (1970) ont aussi calculé ab initio l'état fondamental $^2\Sigma^+$ entre 2 et 10 Bohrs. Pour les distances internucléaires inférieures à l'unité atomique nous avons dû évaluer l'état $^2\Pi$ approximativement par une extrapolation passant par les points R = o (atome uni, lithium $1s^2 2s$), R = 1 et R = 2. L'énergie potentielle de l'état $^2\Sigma^+$ se déduit de celle de l'état $^2\Pi$ en retranchant la différence d'énergie $\Delta E$ qui existe entre l'orbitale $2p\sigma$ et l'orbitale $2p\pi$ du système $H_2^+$. A R = 1 Bohr cette différence d'énergie $\Delta E$ est déduite des valeurs de Michels et Harris (1963). Le tableau I donne les valeurs que nous avons utilisées.

Le couplage rotationnel responsable de la transition a pour expression: $\left\langle \frac{\Pi^+ \pm \Pi^-}{\sqrt{2}} \middle| \frac{v_o b}{R^2} L_y \middle| \Sigma \right\rangle$

Gaussorgue et coll. (1975) ont montré que dans le cas du système $H^+ + H$ les sections efficaces différentielles sont peu sensibles à la dépendance en R du terme de couplage: $\left\langle \frac{\Pi^+ \pm \Pi^-}{\sqrt{2}} \middle| L_y \middle| \Sigma \right\rangle$

Nous avons donc pris sa valeur en R = o qui est égale à 1. Si nous remarquons qu'à R = 1 Bohr $\Delta E$ = 0,041 u.a (valeur calculée par Michels et Harris (1963) ), pour une énergie de collision E = 0,5 keV le couplage vaut 0,16 u.a, nous pouvons donc attendre une probabilité de transition importante au voisinage de R = 1 Bohr, ce qui justifie en partie l'extrapolation des courbes au voisinage de l'origine.

Un calcul numérique totalement quantique a été réalisé en collaboration avec Gauyacq à l'aide du programme utilisant l'algorithme de Gordon (1971). La probabilité de transition est représentée sur la fig. VI 4. Cette figure montre que la probabilité de transition a un second maximum pour $\ell = 200$, ce qui correspond à un paramètre d'impact de 1 Bohr. La fig. VI 5 montre la section efficace calculée confrontée au résultat expérimental; la calibration du résultat expérimental a été faite en cadrant la section élastique expérimentale sur la section efficace élastique calculée classiquement pour un potentiel de forme coulomb écranté: $V = \frac{A}{R^{\alpha}} e^{-\beta R}$ passant par les valeurs numériques données au tableau VI.1.

Nous pouvons considérer que l'accord théorie-expérience est excellent étant donné les approximations effectuées. Il peut paraître surprenant que la section efficace différentielle théorique d'excitation vers H(n = 2) présente des oscillations assez marquées. En effet dans tous les cas étudiés jusqu'ici ($H^+ + H$, $He^+ + H$, $Li^+ + He$, ainsi que dans les collisions entre atomes lourds (excitation de la couche K Fastrup et coll. (1971) ), les sections efficaces différentielles d'excitation par couplage rotationnel $2p\sigma - 2p\pi$ présentent une variation monotone . Nous pensons que ces oscillations proviennent d'un effet arc en ciel sur l'état excité. En effet le potentiel $^2\Pi$ présente un léger puits ( $\Delta E = 10^{-2}$ u.a) dans la région de transition. Malheureusement la résolution angulaire expérimentale est trop faible pour mettre en évidence ces oscillations.

Nous avons ainsi reporté les valeurs des sections efficaces totales obtenues après intégration de nos résultats expérimentaux. Ce calcul est comparé fig. VI 6 aux valeurs expérimentales de Birely et Mc Neal (1972). L'accord est raisonnable aux énergies < 1 keV; à plus haute énergie notre calcul surestime fortement la section efficace. Cependant si nous revenons aux hypothèses du modèle proposé nous pouvons rendre compte du décalage observé en considérant que les sections efficaces calculées représentent en fait la somme des sections efficaces pour les niveaux H(n = 2) et H($n \geq 3$). D'autre part il est bien connu qu'aux vitesses de collision élevées ( >7 keV pour $H^+ + H$ Morgan et coll (1973 ) le modèle moléculaire habituel perd de sa validité.

Pour comparaison nous avons reporté aussi la section efficace théorique calculée sur une base atomique dans la cadre de l'approximation de Born (Levy II (1969), Bell et coll. (1974). On montre à l'évidence qu'à basse énergie le résultat atomique ne reproduit absolument pas les résultats expérimentaux, alors que notre modèle moléculaire même simplifié rend compte de l'ordre de grandeur du phénomène observé.

## VI.6. SYSTEME H + Ne

La figure VI 7 présente un spectre d'énergie des atomes d'hydrogène rapides diffusés par les atomes de Ne à différentes valeurs de E et de $\theta$. Le pic A est le pic de diffusion élastique. Le pic B correspond à une perte d'énergie de 10,2 eV par rapport au pic A et représente l'excitation de l'atome d'hydrogène dans l'état n = 2

$$B \qquad H + Ne\ (2p^6) \longrightarrow H(n = 2) + Ne(2p^6)$$

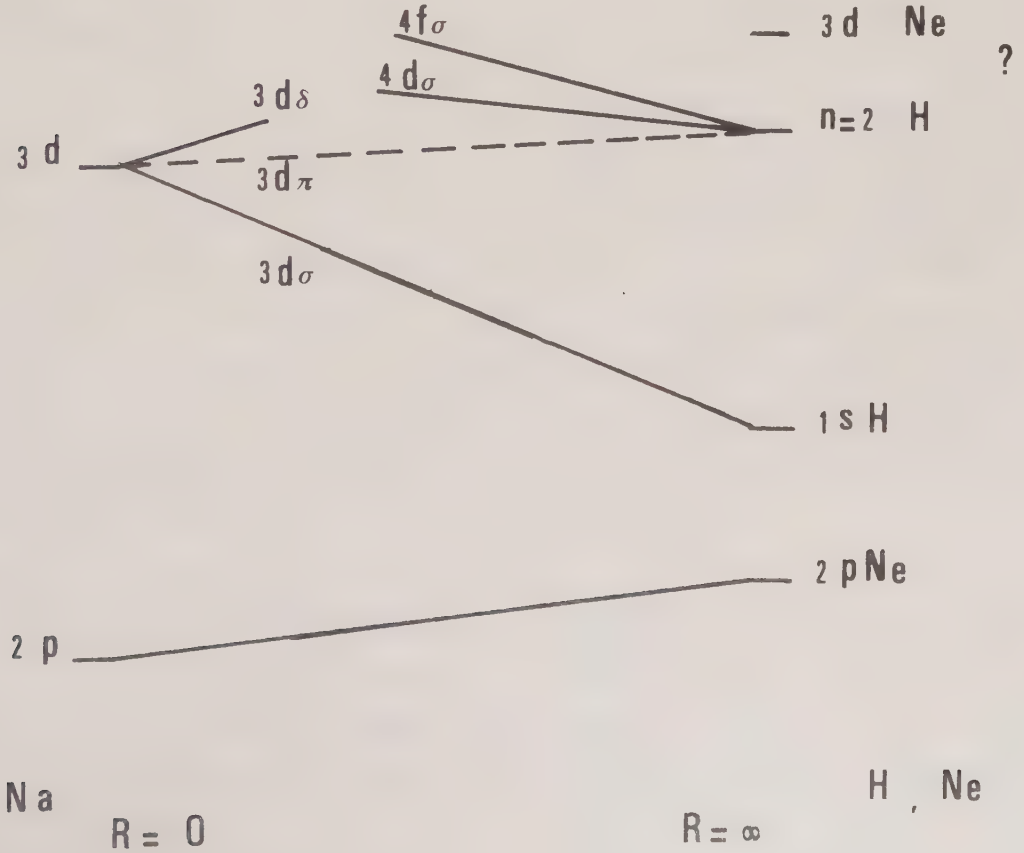
Le pic C correspond à l'excitation de l'atome d'hydrogène dans l'état n = 3

$$C \qquad H + Ne\ (2p^6) \longrightarrow H(n = 3) + Ne(2p^6)$$

Il est important de remarquer que comme dans le cas du système H He nous n'observons pas de processus conduisant à une excitation du néon.

Nous avons reporté sur la fig.VI8 les sections efficaces différentielles pour différentes valeurs de l'énergie E de collision. Les sections efficaces inélastiques $\rho_B$ et $\rho_C$ relatives aux processus B et C ont une dépendance en fonction de $\tau$ très voisine.

Le diagramme de corrélation diabatique d'orbitales basé sur les règles de corrélation de Barat et Lichten (1972) montre que l'orbitale 2p du néon, corrélée à l'orbitale 2p du sodium reste interne et ne joue aucun rôle. Alors que l'orbitale 1s de l'hydrogène est promue.



Le diagramme d'états est représenté sur la fig.VI 9. L'atome uni est le sodium de configuration électronique $2p^6 3s$ dans son état fondamental. L'état correspondant à la voie $H^+ + Ne(2p^6)$ est corrélé à $Na^+(2p^6)$. Les états correspondant aux voies Ne* + H(1s) sont corrélés aux états excités $Na(2p^5\ 3d\ nl)$. Ici encore comme dans le cas du système précédent nous avons admis de corréler $Na(2p^6 3d)$ au niveau le plus bas c'est à dire à H(n = 2) + $Ne(2p^6)$, plutôt qu'à $H^+ + Ne^-(2p^6 3d)$. Le mécanisme responsable de l'excitation H(n = 2) semble par analogie au système H + He, être le couplage rotationnel $2p^6 3d\sigma - 2p^6 3d\pi$ .

Le couplage radial de l'orbitale $3d\sigma$ avec $3p\sigma$ et $3s\sigma$ peut peupler les voies de sortie vers Ne + H(2s) et Ne + H(3s), respectivement. Mais l'ensemble des états H(n = 3) peuvent aussi être produits par couplage non localisé intervenant à grande distance internucléaire.

Les éléments permettant de choisir entre ces deux interprétations sont d'une part l'analogie avec les systèmes $H^+ + H$ et H + He, où le couplage rotationnel est prédominant, d'autre part la similitude de forme entre les courbes de variation des sections efficaces différentielles $\rho_B$ et $\rho_C$ dans le cas présent.

Nous proposons donc d'attribuer le pic B au couplage rotationnel peuplant la voie He + H(2p), et le pic C au couplage non localisé, à grande distance, entre cette voie et les voies He + H(n = 3).

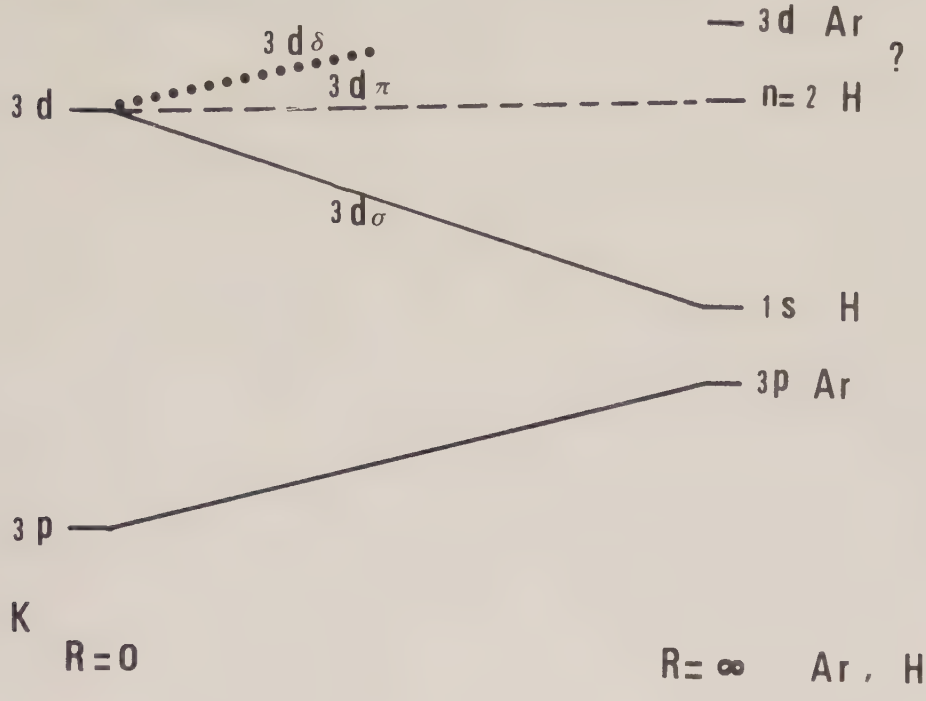
## VI.7. SYSTEME H + Ar

La Fig.VI 10 présente des spectres d'énergie d'atomes d'hydrogène rapides diffusés par les atomes d'argon à différentes énergies et à différents angles. Le pic A est le pic de diffusion élastique. Le pic B se trouve décalé de 10,2 eV par rapport au pic A et correspond à l'excitation de l'hydrogène dans l'état n = 2. Contrairement aux deux cas précédents nous observons ici l'excitation de la cible. Le pic C situé à 12,5 eV de A est une superposition de trois processus que nous ne pouvons séparer à cause de la proximité des premiers niveaux excités de l'argon et des niveaux n = 3 et n = 4 de l'hydrogène.

| | | | |
|---|---|---|---|
| A | $H + Ar(3p^6) \longrightarrow H + Ar(3p^6)$ | , | |
| B | $H + Ar(3p^6) \longrightarrow H(n = 2) + Ar(3p^6)$ | , | $\Delta E = 10,20$ eV |
| C | $H + Ar(3p^6) \longrightarrow H(n = 1) + Ar(3p^5 4s)$ | , | $\Delta E = 11,7$ eV |
| | $H + Ar(3p^6) \longrightarrow H(n = 3) + Ar(3p^6)$ | , | $\Delta E = 12,05$ eV |
| | $H + Ar(3p^6) \longrightarrow H(n = 4) + Ar(3p^6)$ | , | $\Delta E = 12,7$ eV |

Les sections efficaces différentielles sont représentées Fig. VIII . Elles présentent grossièrement la même allure que pour les deux cas précédents.

Le diagramme de corrélation diabatique d'orbitales fait ressortir ici aussi la promotion de l'orbitale 1s de l'hydrogène.




Le diagramme d'états est représenté Fig.VII.2. L'atome uni est le potassium de configuration électronique $3p^6 4s$ dans son état fondamental. La voie $H^+ + Ar(3p^6)$ est corrélée à $K^+(3p^6)$. Les états excités $H^* + Ar(3p^6)$ sont corrélés à la série de Rydberg $3p^6 nl$. Les états excités correspondent aux voies H(1s) + Ar* sont corrélés à la série $3p^5 3dnl$. Contrairement aux deux cas précédents, ces deux bandes se superposent à R grand, ce qui permet d'expliquer que nous puissions observer l'excitation de l'argon.
Nous attribuerons, comme dans le cas des systèmes H + He et H + Ne, l'excitation vers H(2p) au couplage rotationnel ($3p^6 3d\sigma$ - $3p^6 3d\pi$ ). L'apparition dans le système H + Ar de l'excitation du gaz rare montre qu'ici les couplages radiaux ($3p^6 4p\sigma$- $3p^6 3d\sigma$ et/ou $3p^6 4s\sigma$- $3p^6 3d\sigma$ ) deviennent d'importance égale au couplage rotationnel.

L'étude des systèmes atome d'hydrogène-gaz rares nous a permis de mettre en évidence que dans ces collisions l'atome d'hydrogène

est toujours excité dans les niveaux $n = 2$ et $n \geqslant 3$. Dans le cas seulement de la collision H - Ar l'atome cible est excité.

Le mécanisme d'excitation repose principalement sur la promotion de l'orbitale 1s de l'hydrogène qui entraine un couplage rotationnel à courte distance internucléaire expliquant qualitativement la forme des sections efficaces différentielles observées.

| R (Bohr) | $V_{2\Sigma^+}$ | $V_{2\Pi}$ | $\Delta E$ $(10^{-2}$u.a) |
|---|---|---|---|
| 0 | - 7.411096 | - 7.411096 | 0 |
| 0.2 | - 6.80218 | - 6.80028 | 0.19033 |
| 0.4 | - 6.26140 | - 6.25401 | 0.73919 |
| 0.5 | | | 1.1377 |
| 0.6 | - 5.78841 | - 5.77228 | 1.6134 |
| 0.8 | - 5.38288 | - 5.35508 | 2.7797 |
| 1 | - 5.04448 | - 5.00243 | 4.205 |
| 1.25 | - 4.77345 | - 4.66456 | 4.716 |
| 1.5 | - 4.58214 | - 4.40316 | 4.415 |
| 2 | - 4.32688 | - 4.04399 | 4.048 |
| 3 | - 4.04581 | - 3.67826 | 3.676 |
| 4 | - 3.89078 | - 3.50382 | 3.503 |
| 6 | - 3.72670 | - 3.33445 | |
| 00 | - 3.393268 | - 3.00074 | |

TABLEAU VI.1

REFERENCES DU CHAPITRE VI.

ANDREEV, E.P., ANKUDINOV, V.A., et BOBASHEV, S.V. 1966
Sov. Phys. J.E.T.P. 23 375, 382

ANDREEV, E.P., ANKUDINOV, V.A., BOBASHEV, S.V., et MATVEEV, V.B. 1967
Sov. Phys. J.E.T.P. 25 232, 236

AUBERT, M., et LESECH, C., 1976
Phys. Rev. A 13 632-642

BARAT, M. 1973
Invited Lectures and Progress Reports VIII ICPEAC BELGRADE
ed. CB COBIC et MV KUREPA

BARAT, M., et LICHTEN, 1972
Phys. Rev. A6

BATES, D.R., et WILLIAMS, D.A. 1964
Proc. Phys. Soc. 83 425, 433

BAYFIELD, J.E. 1969
Phys. Rev. 185 105, 112

BELL, K.L., KINGSTON, A.E., et WINTER, T.G. 1974
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 7 1339 - 1348

BIRELY, J.H., et MAC NEAL, R.J. 1972
Phys. Rev. A5 257, 265

BRENOT, J.C., POMMIER, J., DHUICQ, D., et BARAT, M. 1975
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 8 448 - 459

CHIDICHIMO -FRANK, M.C., et PIACENTINI, R.D. (1974)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 7 548 - 557

DOSE, V., GUNZ, R., et MEYER, V. 1968
Helv. Phys. Acta 41 264, 273

FAYETON, J., HOUVER, J.C., BARAT, M., et MASNOU - SEEWS, F. 1976
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 9 461 - 471

FLANNERY, M.R. 1969
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 2 913, 922

GAUSSORGUES, C., LESECH, C., MASNOU - SEEWS, F., MAC CARROLL, R., et RIERA, A. 1975
J.Phys.B. 8 253 - 264

GORDON, R.G.
1969 J.Chem. Phys. 51 14
1971 Meth. Comp. Phys. 10 81 - 109

HOUVER, J.C., FAYETON,J., et BARAT, M. 1974
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 7 1358 - 1369

JUNKER, B.R., et BROWNE, J.C. 1974
Phys. Rev. A 10 2078, 2086

LESECH, C., (1976) - Thèse de Doctorat Université Paris XI

LEVY II, H. 1969
Phys. Rev. 185 7, 15

LORENTS, D.C., et CONKLIN, G.M. 1972
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 5 950, 962

MICHELS, H.H., et HARRIS, F.E. 1963
J. Chem. Phys. 39 1464 - 1469

MILLER, W.H., et SCHAEFFER, H.F. 1970
J. Chem. Phys. 53 1421 - 1427

MORGAN, T.J., GEDDES, J., et GILBODYHB (1973)
J.Phys.B. Atom. Molec. Phys. 6 2118 - 2138

ORBELI, A.P., ANDREEV, E.P., ANKUDINOV, V.A., et DUKELSKII, V.M. (1970)
Sov. Phys. J.E.T.P. 30 63 - 67

VAN ECK, F., DE HEER, F.J., et KISTEMAKER, J. (1964)
Physica 30 1171, 1196

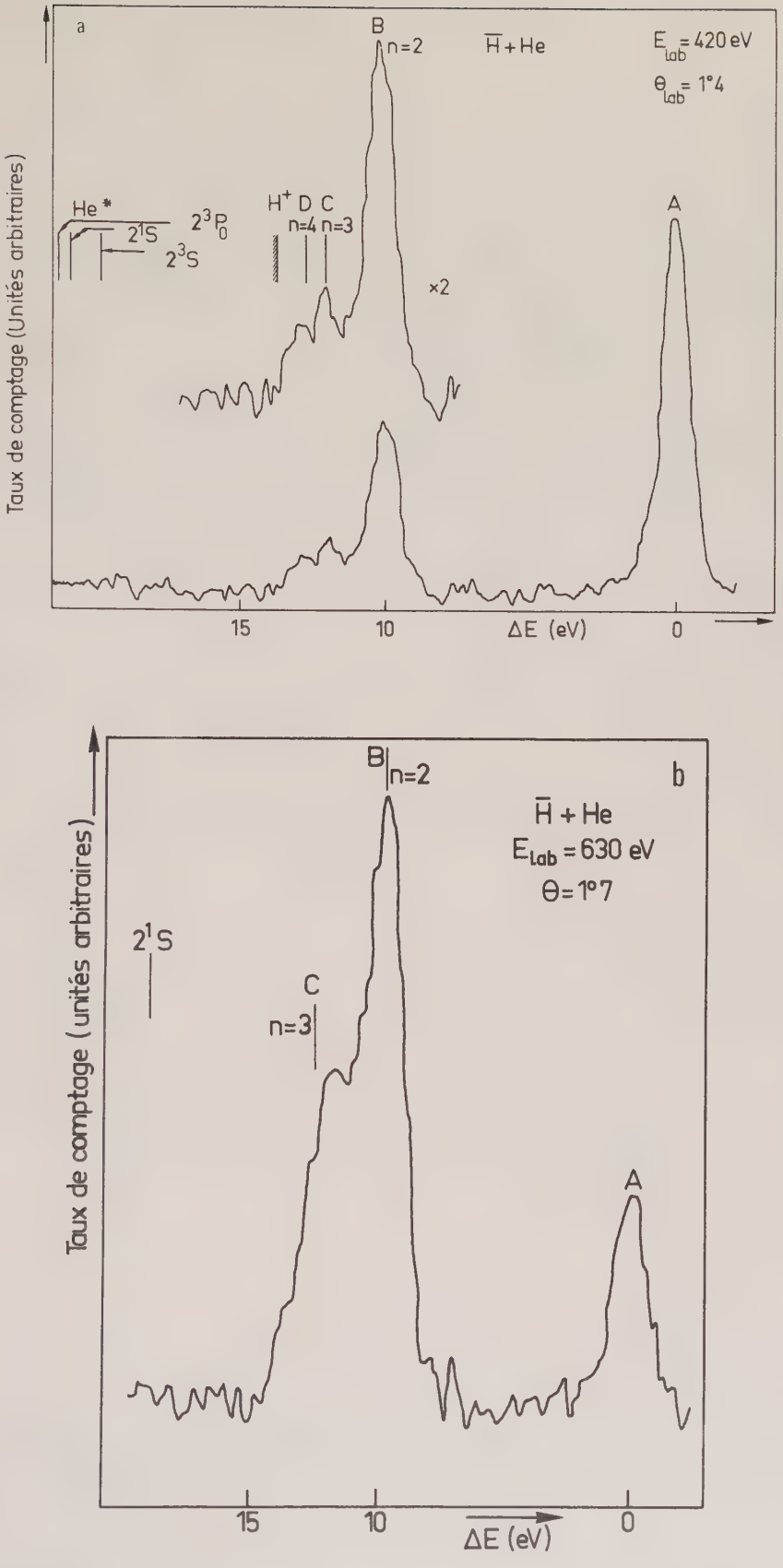



Fig. VI.1. Spectres de perte d'énergie des atomes d'hydrogène diffusés par les atomes d'hélium.

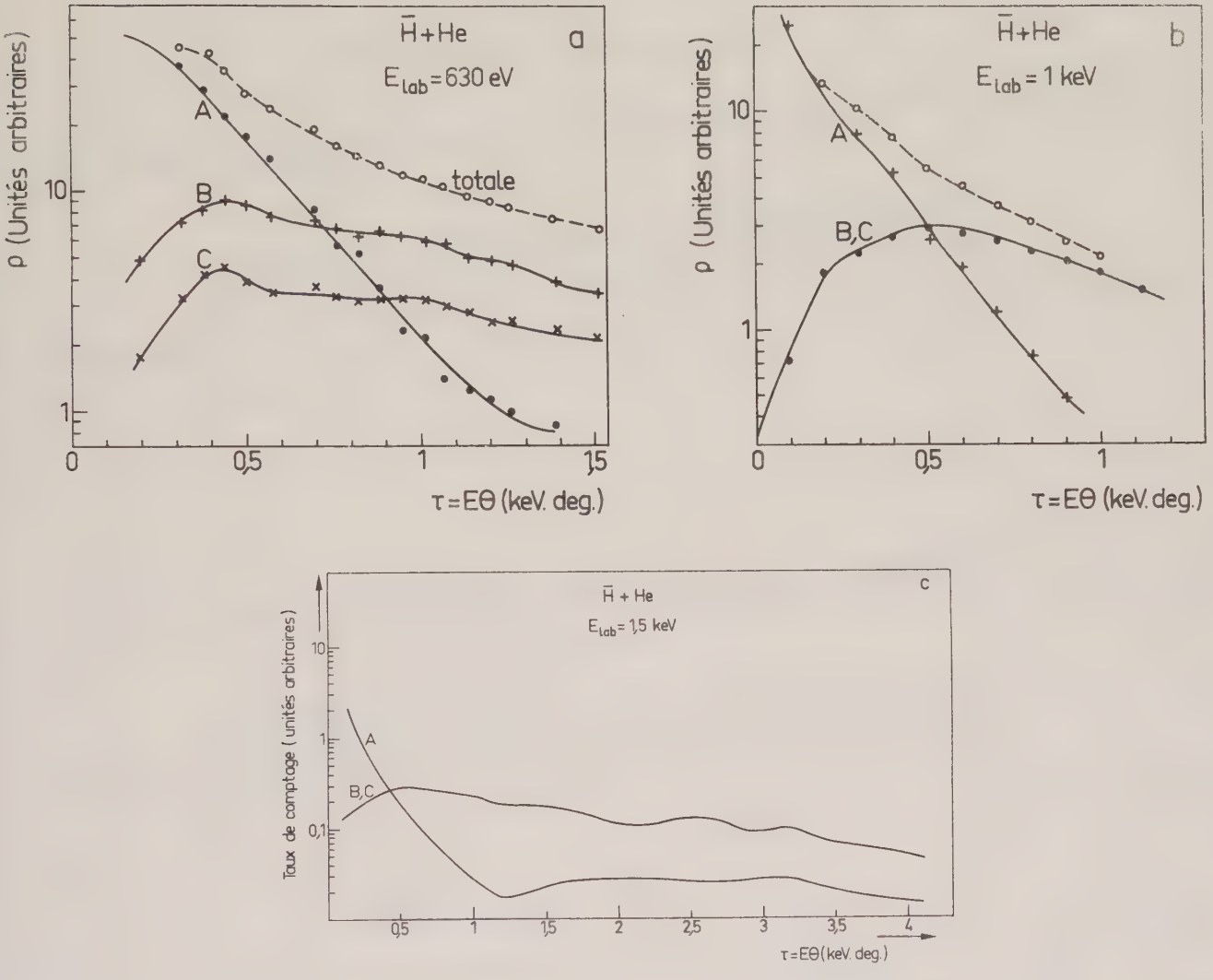



Fig. VI.2. Sections efficaces différentielles réduites.
a) $E_{lab}$ = 630 eV ; b) $E_{lab}$ = 1 keV ; c) $E_{lab}$ = 1,5 keV

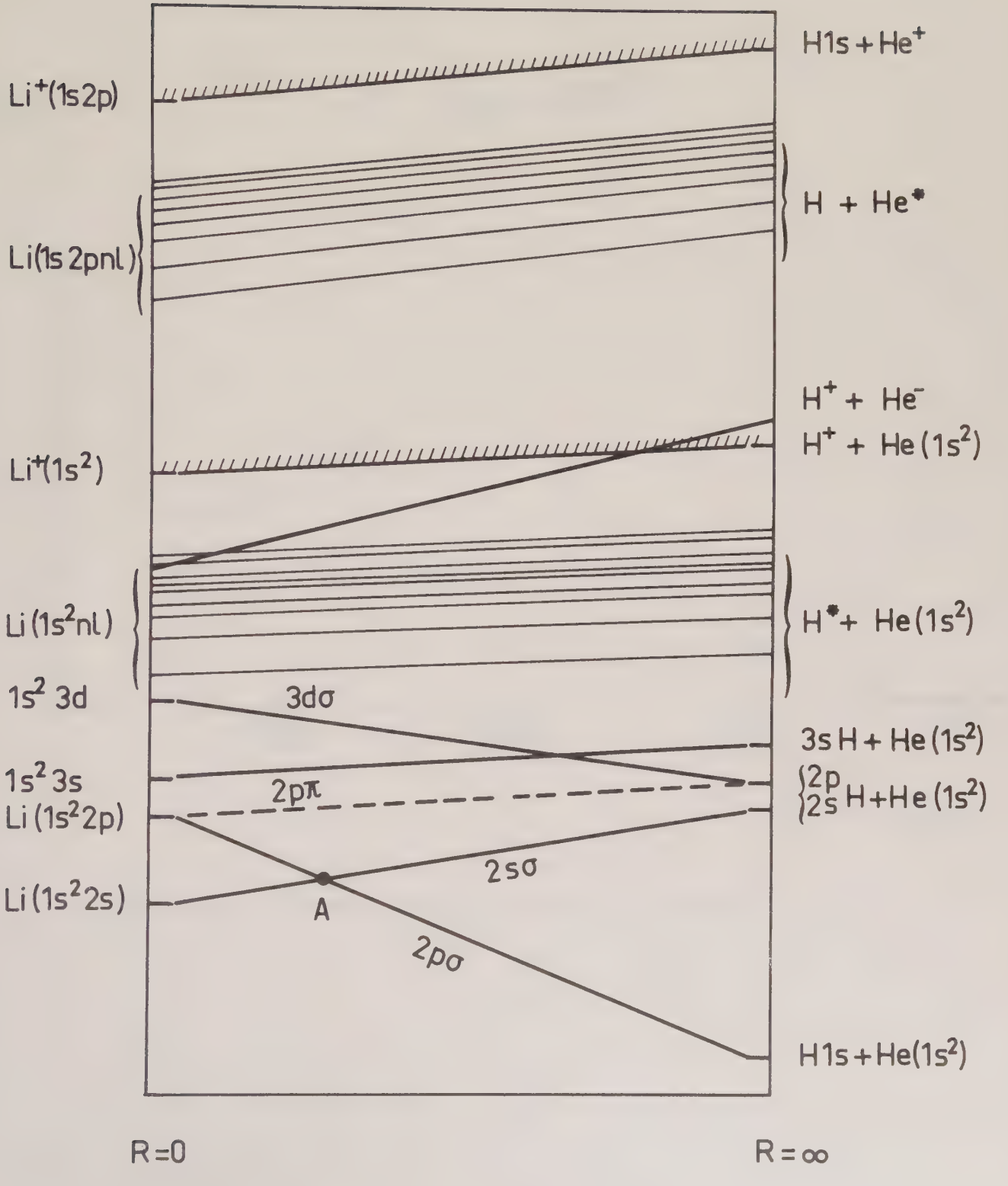



Fig. VI.3. Représentation simplifiée du diagramme d'états diabatiques pour les système H + He

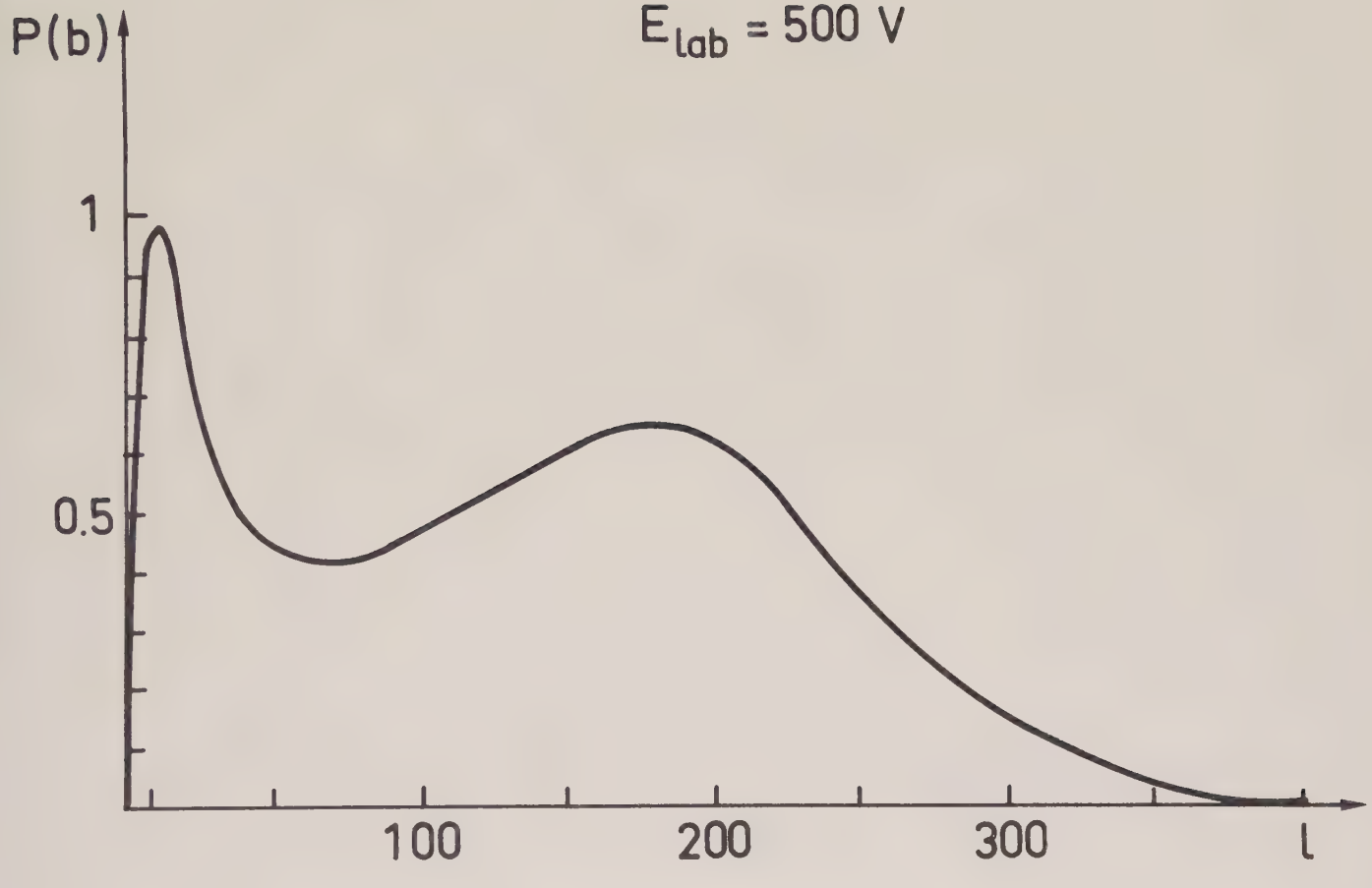



Fig. VI.4. Probabilité de transition pour $E_{lab}$ = 500 eV.

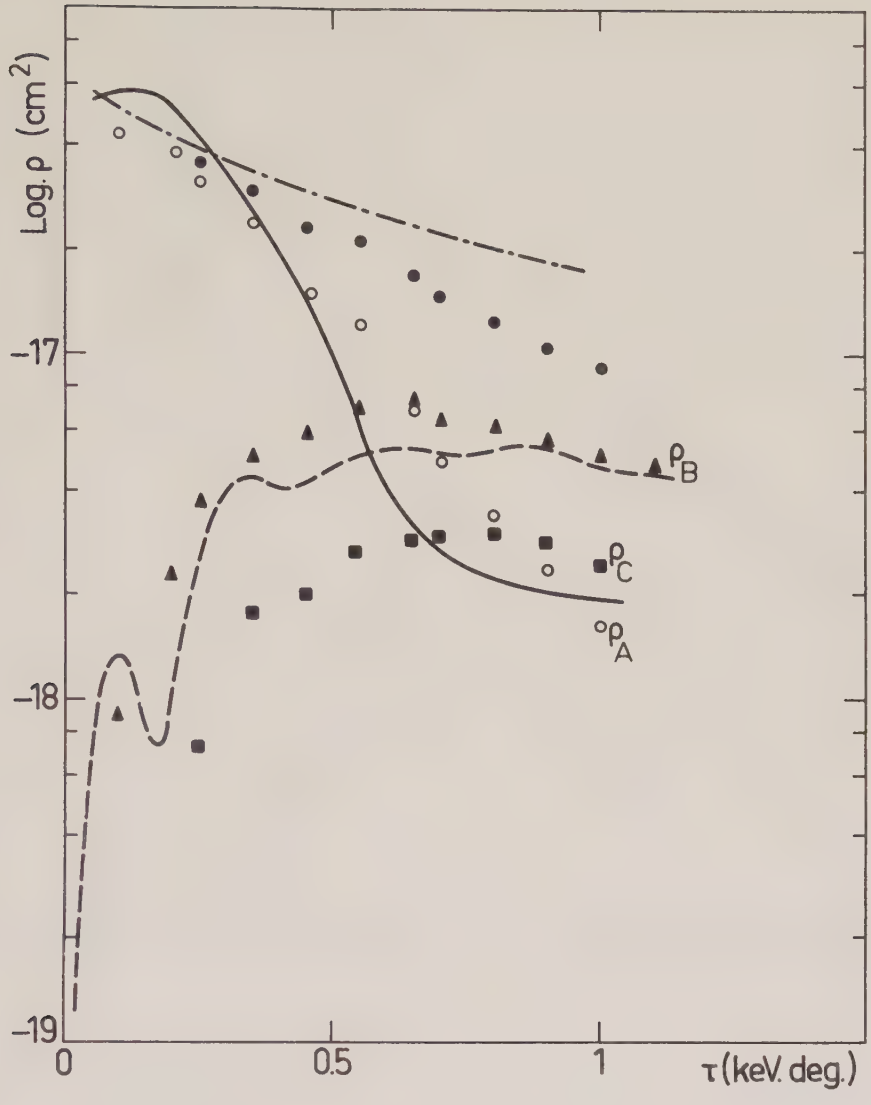



Fig. VI.5. Section efficace différentielle réduite pour $E_{lab}$ = 500 eV.

expérience: o $\rho_A$ section efficace élastique

▲ $\rho_B$ section efficace d'excitation n = 2

■ $\rho_C$ section efficace d'excitation n = 3

● somme de tous les processus

théorie: —·—·— calcul classique de la section efficace élastique

——— calcul semi classique de la section efficace élastique

— — — calcul de la section efficace d'excitation n = 2

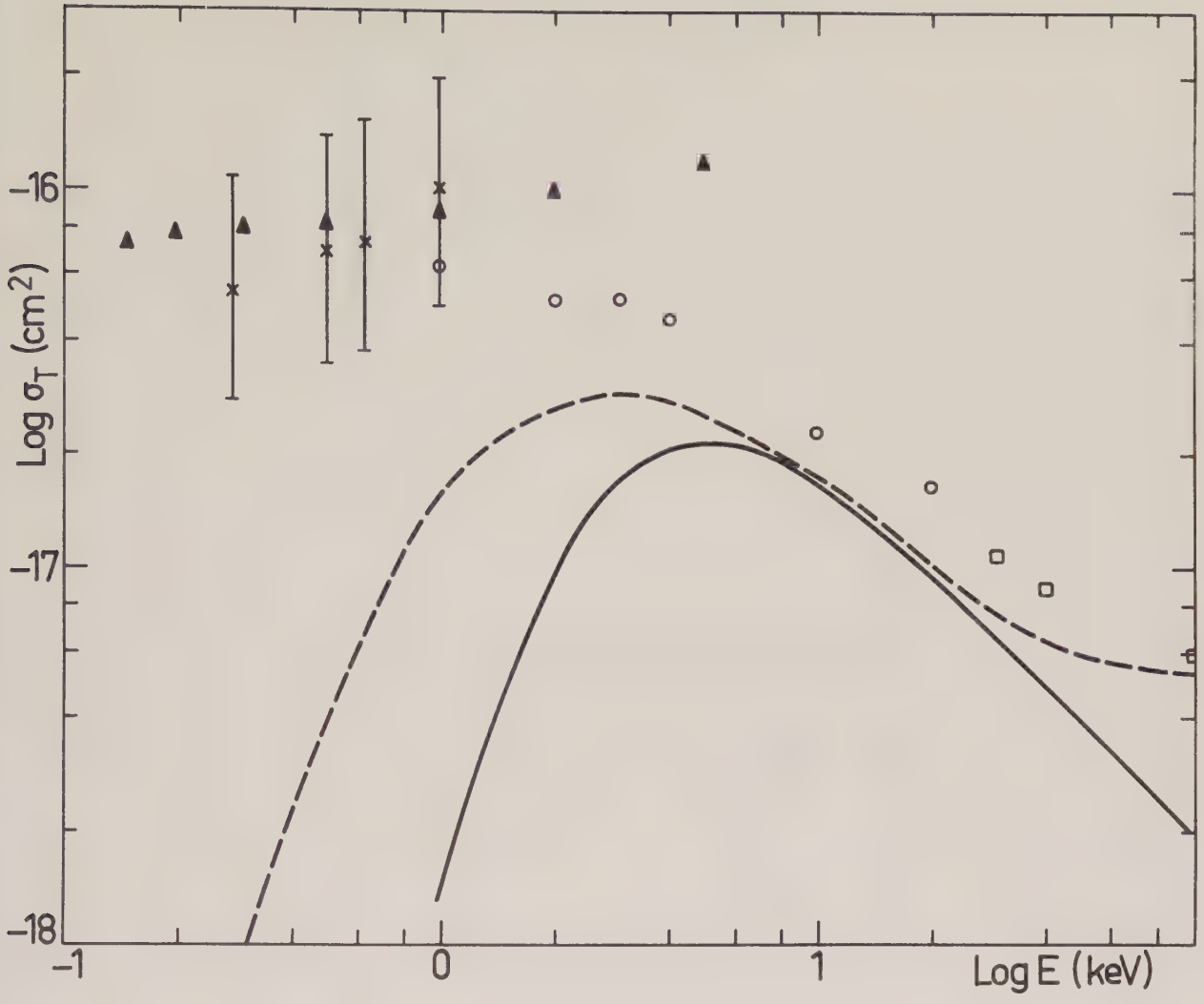



Fig. VI.6. Dépendance en fonction de l'énergie de la section efficace totale pour le processus B (excitation n = 2)

expérience: x intégration des SED expérimentales

o mesures de Birely et Mac Neal (1972)

□ mesures de Hughes et Choe (1972)

théorie: ▲ notre calcul

_ _ _ résultat de Levy$_{II}$ (1969)

____ résultat de Bell et coll. (1974)

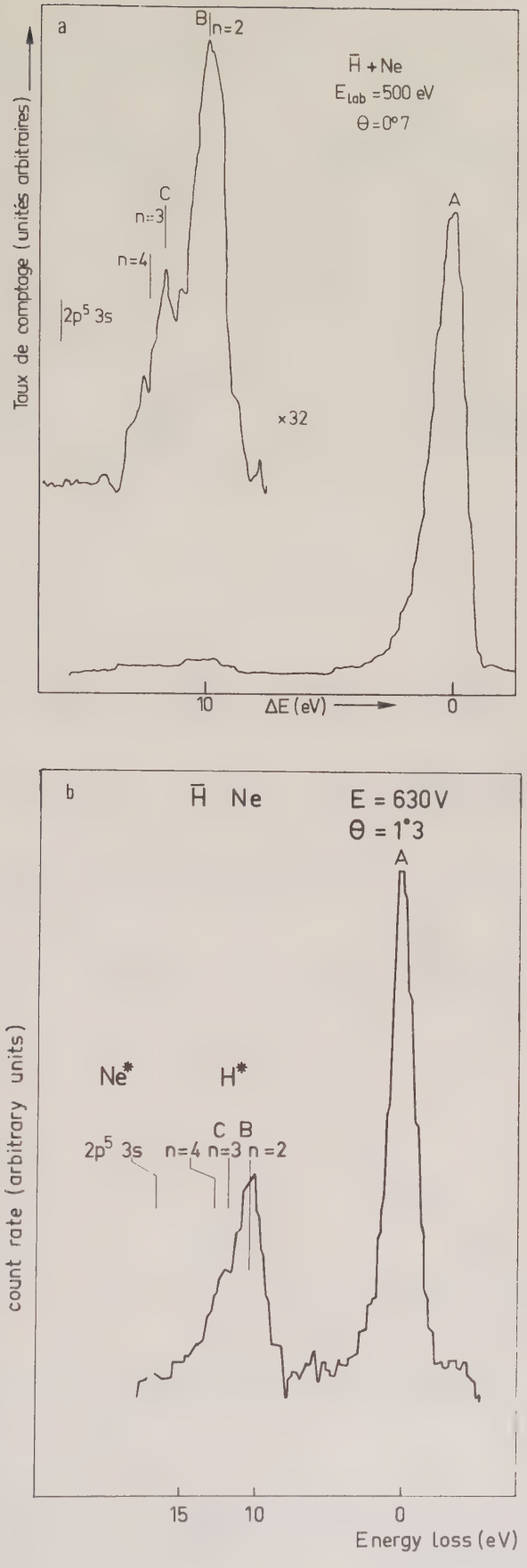



Fig. VI.7. Spectresde perte d'énergie des atomes d'hydrogène diffusés par les atomes de néon.

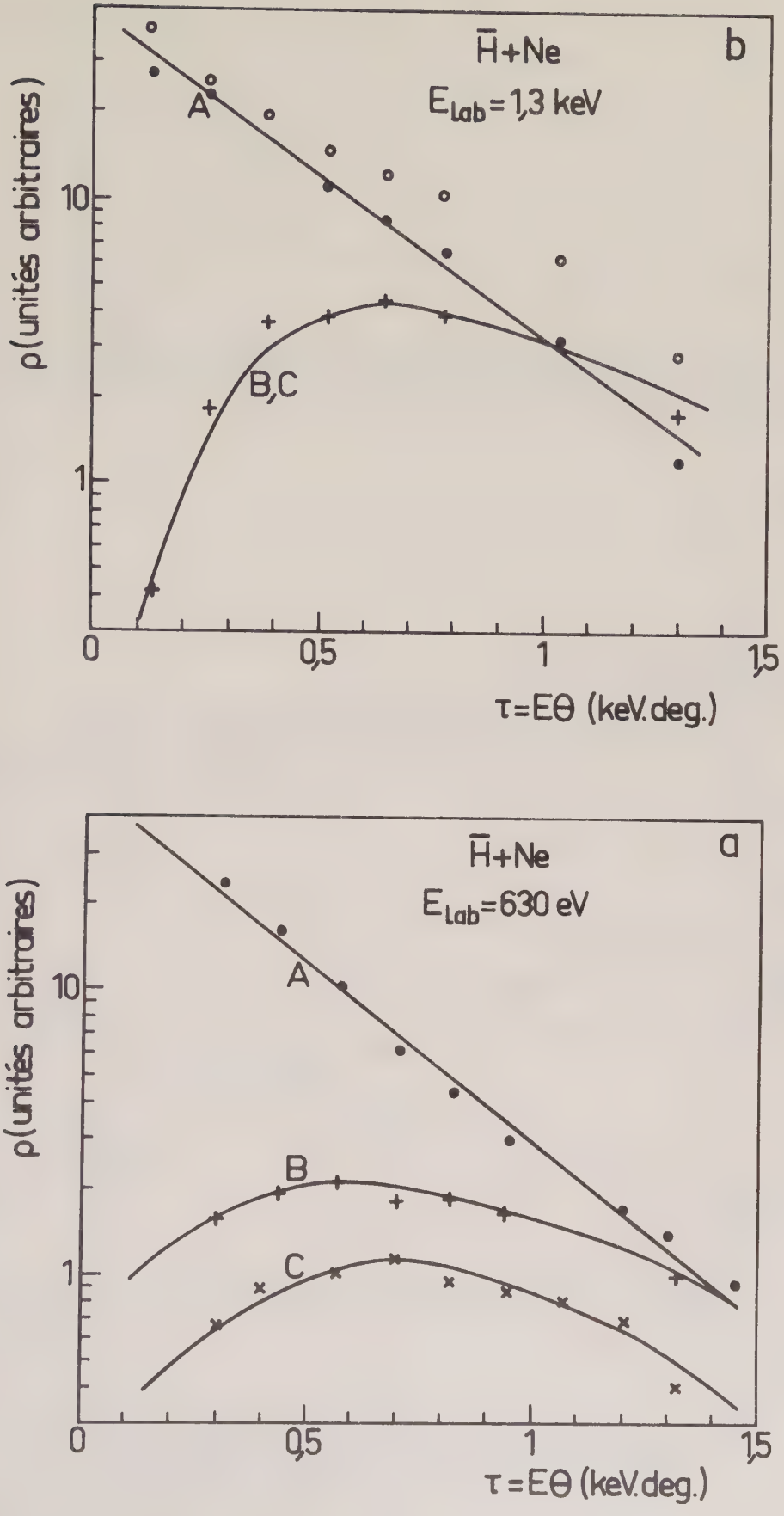



Fig. VI.8. Sections efficaces réduites pour le système H + Ne
a) E = 630 eV ; b) E = 1,3 keV

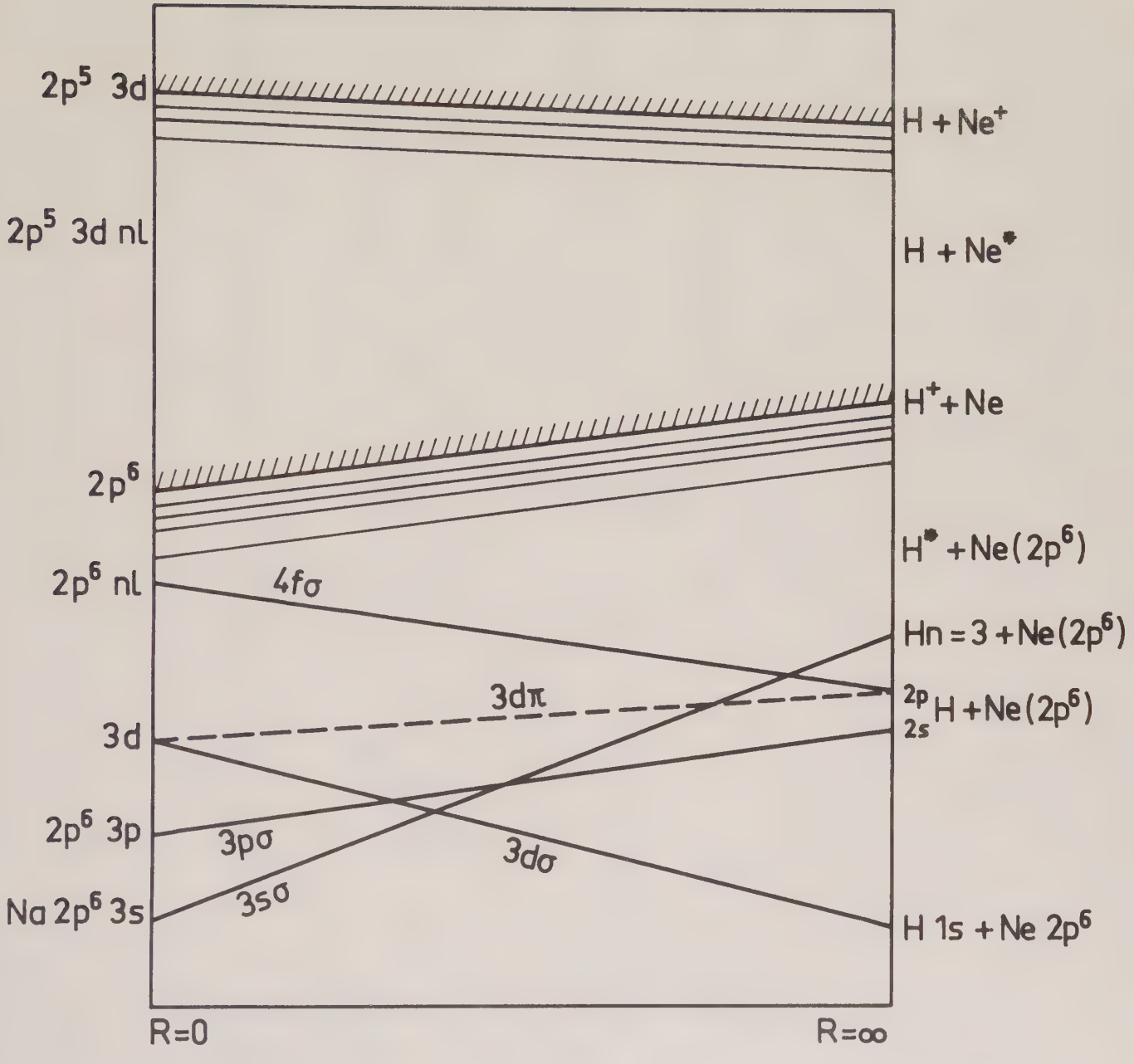



Fig. VI.9. Représentation schématique simplifiée du diagramme de corrélation diabatique d'états pour le système H + Ne.

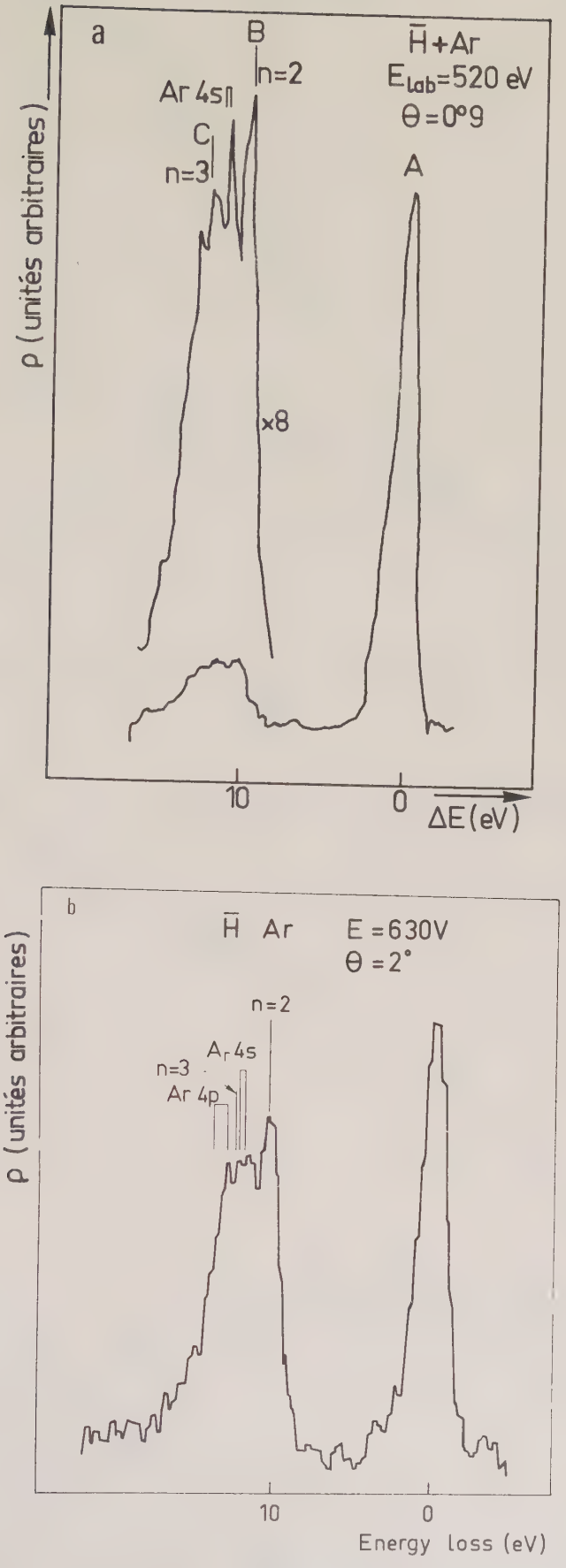
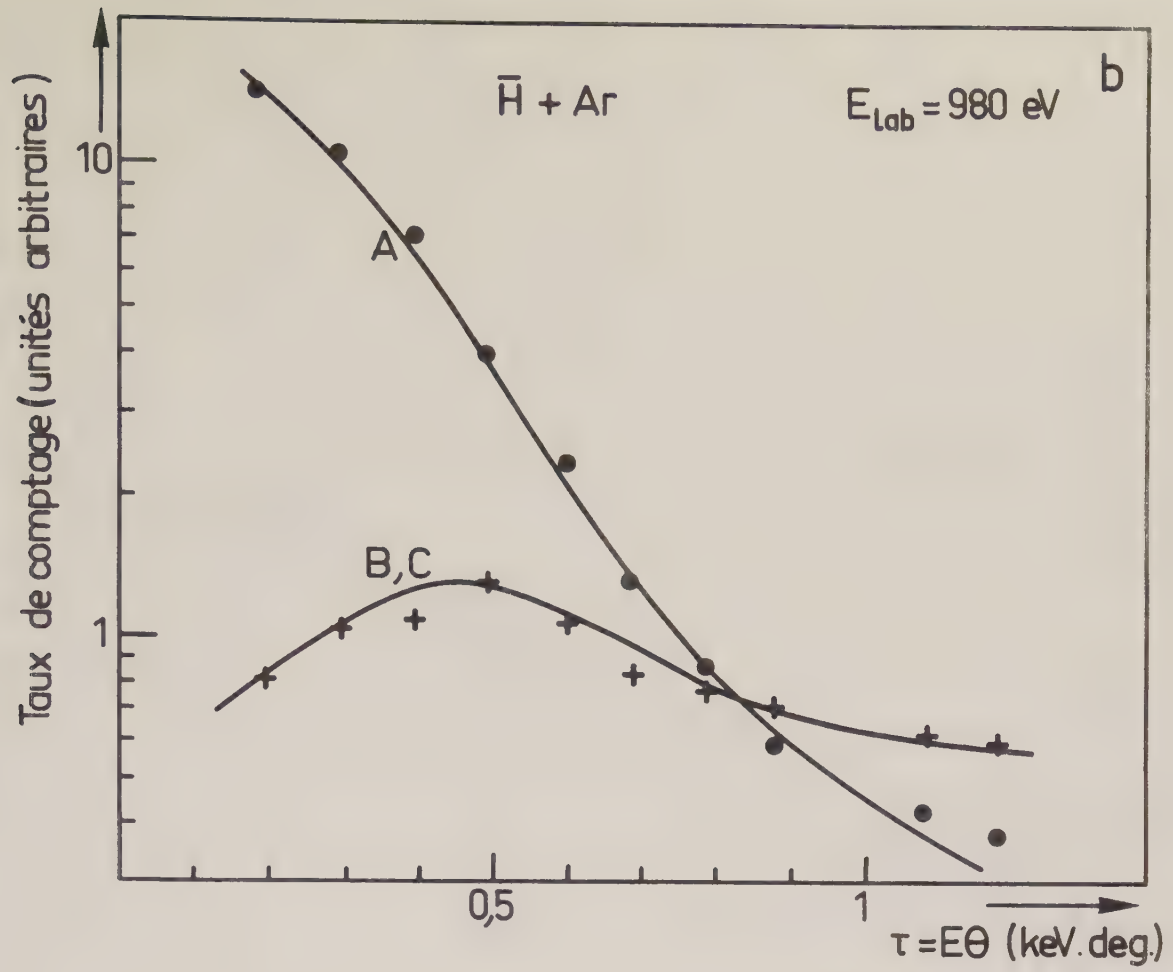



Fig. VI.10. Spectres de perte d'énergie d'atomes d'hydrogène diffusés par des atomes d'argon.



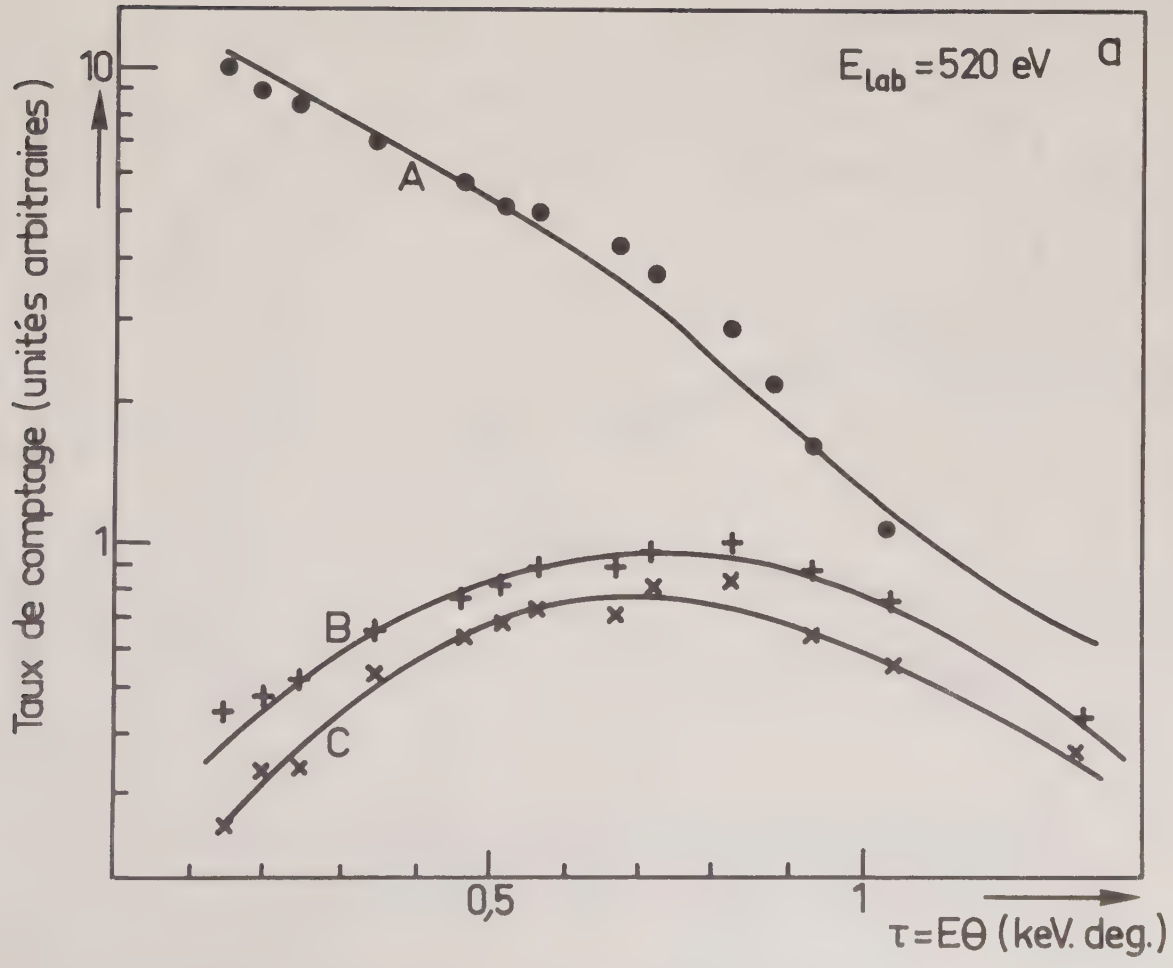




Fig. VI.11. Sections efficaces différentielles réduites pour le système H + Ar.
a) $E_{lab}$ = 520 eV ; b) $E_{lab}$ = 980 eV

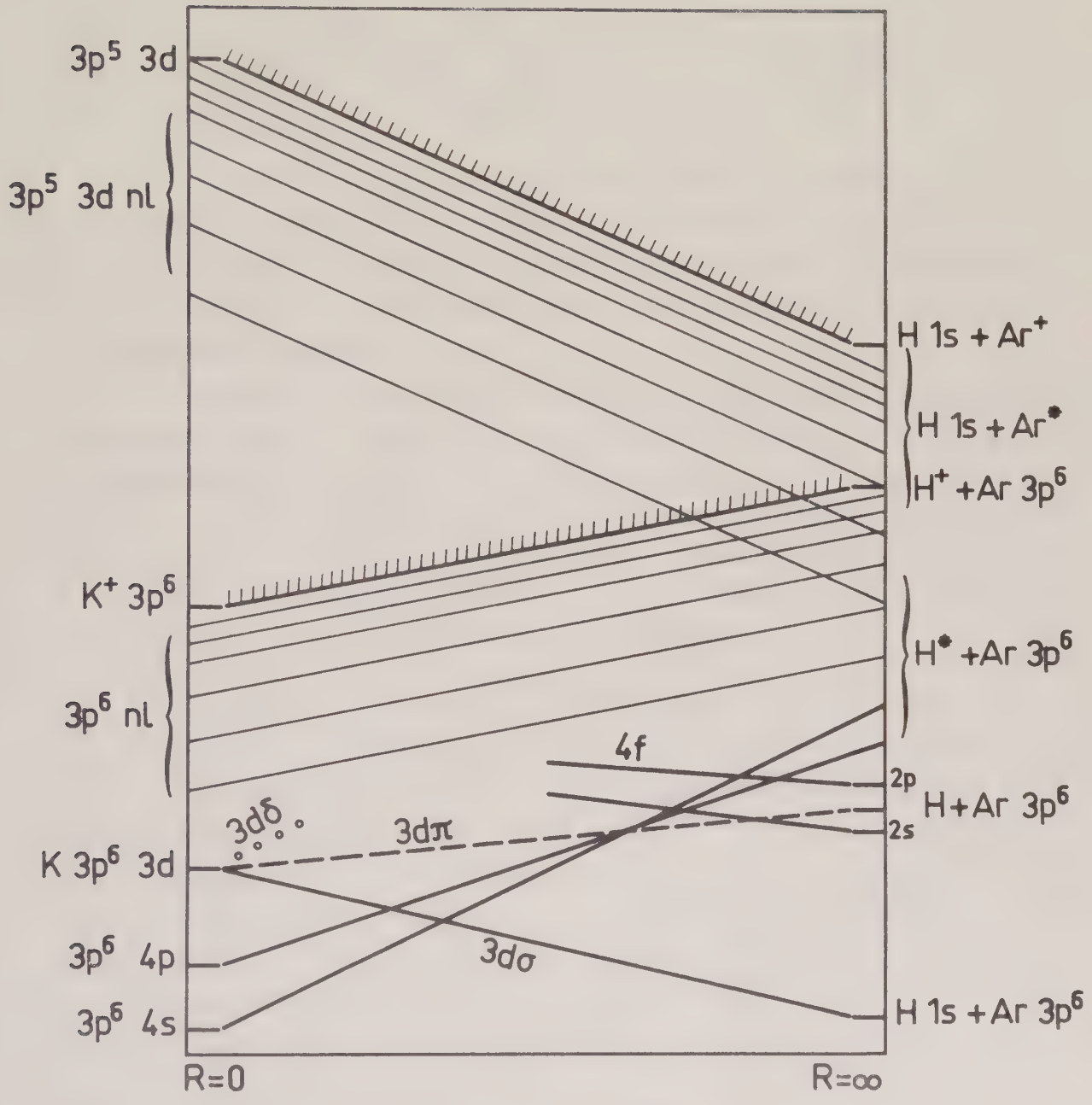



Fig. VI.12. Représentation schématique simplifiée du diagramme de corrélation diabatique d'états pour le système H + Ar.

# CONCLUSION

Nous avons déterminé des sections efficaces différentielles d'échange de charge pour les systèmes $H^+ + Xe$, $H^+ + Kr$ et $H^+ + Ar$ à des énergies de collision (dans le référentiel lié au laboratoire) inférieures à 1 keV et pour des angles de diffusion (dans le référentiel du laboratoire) $< 3$ deg., à l'aide d'un spectromètre de temps de vol.

Dans le cas où le couplage spin orbite est important ($H^+ + Xe$ et $H^+ + Kr$) nous avons pu séparer les deux composantes de structure fine $GR^+ \, ^2P^o_{1/2}$ (processus A), $GR^+ \, ^2P^o_{3/2}$ (processus B) et étudier le comportement des sections efficaces différentielles réduites correspondantes $\rho_A$ et $\rho_B$ pour différentes énergies.

Dans le cas du système $H^+ + Xe$, $\rho_A$ et $\rho_B$ restent d'importance égale dans le domaine d'angle réduit exploré, alors que pour $H^+ + Kr$ $\rho_A$ est approximativement trois fois plus grand que $\rho_B$.
Cependant dans les deux cas les sections efficaces différentielles réduites présentent des structures qui sont une superposition d'oscillations "arc en ciel" et d'oscillations Stueckelberg. Au delà de $\tau = 400$ eV deg. ces oscillations sont purement des oscillations Stueckelberg.

L'interprétation des caractéristiques observées a été faite dans une approche moléculaire qui est bien adaptée au domaine d'énergie exploré . Plus précisément la construction du diagramme de corrélation diabatique (Barat et Lichten (1972) ) nous a permis d'expliquer les oscillations observées, dans le cas du système $H^+ + Xe$, par le croisement de la courbe de potentiel représentant la voie d'entrée $H^+ + Xe\,(5p^6)$ avec la voie A $\left[H + Xe^+(5p^5 \, ^2P^o_{1/2})\right]$ et la voie B $\left[H + Xe^+(5p^5 \, ^2P^o_{3/2})\right]$ . Les prévisions de ce diagramme sont confirmées par le calcul ab initio des courbes de potentiel de l'ion moléculaire $(XeH)^+$ (Kubach et Sidis (1972) ).

Nous avons également mis en évidence les processus d'échange de charge avec excitation C et D. Ces mécanismes sont induits par des couplages radiaux et rotationnels entre les voies excitées C et D et les voies A et B. La position de ces croisements, à plus courte distance internucléaire ($\sim 3\ a_o$) que les croisements des voies A et B avec la voie d'entrée explique que les processus C et D ne soient observés que pour $\tau > 200$ eV deg.

Le diagramme de corrélation diabatique d'orbitales, dans le cas du système $H^+ + Kr$, conduit à envisager le mécanisme d'échange de charge dans le cadre d'un modèle à deux états couplés par une interaction exponentielle décroissante avec R (modèle Demkov). Les calculs de Kubach et Sidis confirment cette interprétation.

Nous avons observé que les sections efficaces différentielles à énergie donnée présentent la même dépendance avec l'angle réduit $E.\theta$ pour les systèmes $H^+ + Ar$ et $H^+ + Kr$. Nous en déduisons que le mécanisme d'échange de charge $H^+ + Ar \rightarrow H + Ar^+$ est encore un mécanisme de type Demkov. Cette hypothèse se trouve vérifiée par le calcul de la section efficace totale (basé sur ce même modèle) et qui conduit à un résultat en très bon accord avec des résultats expérimentaux antérieurs.

Nous avons alors étendu nos hypothèses aux cas de $H^+ + Ne$ et $H^+ + He$. Et là encore les résultats du calcul de section efficace totale confirment les résultats expérimentaux.
Nous avons donc montré dans cette première partie que pour tous les systèmes $H^+ + GR$, l'échange de charge (vers les voies les plus basses) peut être compris dans le cadre du modèle Demkov, la région de transition se situant à d'autant plus courte distance internucléaire que le défaut d'énergie est plus important.

L'étude du double transfert de charge, conduisant à la formation de $H^-$ soit en une seule collision (processus I), soit en deux collisions (deux simples échanges de charge successifs) avec la possibilité dans l'étape intermédiaire de formation de H dans l'état fondamental (processus II) ou dans un état excité (n = 2 par exemple) (processu III), a été effectuée à une résolution plus élevée que dans les travaux d'auteurs antérieurs Appell (1972). Pour le cas du système $H^+ + Xe$ où le couplage spin-orbite est important il n'y a pas conservation du spin. Nous avons alors montré que la prédominance de la voie $Xe^{++}(^1D_2)+H^-$ qui se retrouve dans le cas des autres gaz rares, indique que cette voie est directement couplée avec la voie d'entrée, tandis que l'existence de la composante J = 2 du $^3P$ parait liée à un couplage spin-orbite à moyenne et grande distance internucléaire entre les voies menant à $^1D_2$ et à $^3P_2$. La voie $^3P_1$, ne pouvant être peuplée que par couplage rotationnel n'apparait qu'à des angles de diffusion non nuls. Le $^3P_o$, probablement peuplé par couplage spin-orbite avec l'état $^1S_o$ qui apparait en proportion plus faible que le $^1D_2$, est alors difficilement observable dans

nos expériences à angle zéro.

Nous avons ensuite appliqué cette spectroscopie de double transfert de charge à l'étude de l'ion moléculaire $C_2H_4^{++}$. Nous avons déterminé les potentiels d'ionisation double de $C_2H_4^{++}$ qui sont en bon accord avec les calculs de type S.C.F. - C.I.

L'étude des collisions d'atomes d'hydrogène avec des atomes d'hélium, néon et argon nous a permis de montrer que le mécanisme primaire conduit principalement à l'excitation de l'état $n = 2$ de l'hydrogène alors que l'excitation du gaz rare (He, Ne) n'est pas observée. Dans le cas H + Ar, les bandes H* + Ar et H + Ar* se recouvrant partiellement, explique que nous observons aussi l'excitation de la cible.

Le diagramme de corrélation diabatique d'orbitales montre que le mécanisme d'excitation repose sur la promotion de l'orbitale 1s de l'hydrogène couplée radialement à l'orbitale $2s\sigma$ et rotationnellement à l'orbitale $2p\pi$ (dans le cas du système H + He).
Le calcul de la section efficace différentielle confirme la validité du modèle envisagé. Les analogies observées sur les sections efficaces différentielles entre les systèmes H + He, H + Ne et H + Ar nous ont permis d'étendre au moins qualitativement l'interprétation faite dans le cas simple H + He aux deux autres systèmes.
Le calcul de la section efficace totale d'excitation montre, à basse énergie qu'un traitement effectué dans une base moléculaire bien que simplifiée rend mieux compte des phénomènes observés qu'un calcul utilisant une base atomique même de dimension plus grande.

Ainsi, tout au long de ce travail nous avons montré que, pour les collisions à basse et moyenne énergie, une approche moléculaire basée sur les règles de corrélation diabatique (Fano, Lichten, Barat) permet d'élaborer un modèle dans lequel le mécanisme primaire est bien compris. A la suite des transitions primaires surviennent d'autres mécanismes d'interactions entre les diverses voies d'excitation. La répartition de l'excitation primaire entre ces mécanismes secondaires ne peut être déduite directement des diagrammes moléculaires et représente une des informations importantes fournies par l'expérience.

# ANNEXE I

## Transitions non adiabatiques: modèle exponentiel.

Dans cette annexe nous voulons rappeler comment Nikitin (1970) a montré qu'un modèle dans lequel l'interaction est supposée exponentielle pouvait rendre compte de transitions non adiabatiques qui sont observées:

(i) dans le cas de courbes de potentiel qui se croisent: modèle Landau Zener.

(ii) dans le cas de courbes de potentiel qui ne se croisent pas mais qui sont séparées à R infini par un défaut d'énergie $\Delta\epsilon$ petit.

Plaçons la résolution du problème dans le cadre d'une approximation à deux états. Ces deux états peuvant être représentés par deux fonctions d'ondes adiabatiques $\varphi_1$ et $\varphi_2$ auxquelles correspondent les énergies potentielles $E_1$ et $E_2$. Dans la région où se situent les transitions non adiabatiques, $\varphi_1$ et $\varphi_2$ dépendent fortement de R. On cherche deux fonctions $\varphi_1^o$ et $\varphi_2^o$ dépendant peu de R. Le changement de base est défini par les relations:

$$\begin{cases} \varphi_1 = \varphi_1 \cos\frac{\chi}{2} + \varphi_2^o \sin\frac{\chi}{2} \\ \varphi_2 = -\varphi_1^o \sin\frac{\chi}{2} + \varphi_2^o \cos\frac{\chi}{2} \end{cases}$$

$\chi(R)$ devant satisfaire aux conditions:

$$\chi(R) \longrightarrow 0 \quad \text{pour} \quad R \gg R_p$$

$$\chi(R) \longrightarrow \Theta - \pi \quad \text{pour} \quad R \ll R_p$$

où $\Theta$ est un paramètre du modèle.

L'hypothèse de Nikitin consiste à supposer que dans la représentation diabatique le hamiltonien sera décrit par une matrice non diagonale dans laquelle le terme non diagonal $H_{12}$ est de forme exponentielle $A(R) \sin\Theta\ e^{-\alpha R}$.

Le centre Rp de la région non adiabatique sera définie par:

$$A(R_p)\ e^{-R_p}$$

$(\alpha)^{-1}$ représente la largeur de la zone d'interaction. La résolution de l'équation aux valeurs propres conduit à:

$$U_1 - U_2 = \Delta U(R) = \Delta\epsilon \left[ 1 - 2\cos\Theta\ e^{-\alpha \Delta R} + e^{-2\alpha \Delta R} \right]^{\frac{1}{2}}$$

en $R = R_p$ , $\Delta U(R_p) = 2\Delta\epsilon \sin\frac{\Theta}{2}$

Dans l'approximation des trajectoires classiques le mouvement nucléaire est décrit par une trajectoire R(t) et la vitesse est supposée constante dans la région d'interaction. Cette approximation est valable si la longueur de De Broglie est petite devant $\frac{1}{\alpha}$ et $\Delta U(R_p)$ petit devant l'énergie cinétique des noyaux:

$$\frac{\mu v_R}{h\ \alpha} \gg 1 \qquad \text{et} \qquad \frac{\mu v_R^2}{2\ \Delta\epsilon} \gg 1$$

autrement dit si le paramètre de Massey $\xi = \frac{\Delta\epsilon}{h\ \alpha v_R}$ obéit aux relations $\frac{\Delta\epsilon}{\mu v_R^2} \ll \xi \ll \frac{\mu v_R}{2\hbar\alpha}$ .

Pour la résolution de l'équation de Schodinger dépendante du temps on développe la fonction d'onde:

$$\Psi(t) = b_1(t)\,\varphi_1^0 + b_2(t)\,\varphi_2^0$$

Les $b_i(t)$ seront définis par:

$$i\hbar \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11}(t) & H_{12}(t) \\ H_{21}(t) & H_{22}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

Le problème sera déterminé si on définit $H_{12}$ et $H_{11} - H_{22}$. La résolution de l'équation aux valeurs propres conduit à:

$$H_{11} - H_{22} = \Delta\epsilon \left[ 1 - \cos\Theta e^{-\tau} \right]$$

$$H_{12} = -\tfrac{1}{2}\Delta\epsilon \sin\Theta e^{-\tau}$$

$\tau = t\alpha v_R$ est un paramètre sans dimensions.

Si les oscillations de la probabilité de transition en fonction du paramètre d'impact sont assez rapides, on peut considérer une probabilité de transi-

tion moyennée sur ces oscillations:

$$P_{12} = 2\, e^{(\pi \xi \cos\Theta)} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi}{2}\xi(1 - \cos\Theta) \quad \operatorname{sh} \frac{\pi}{2}\xi(1 + \cos\Theta)}{\operatorname{sh}^2 \pi\xi} \qquad 1)$$

Cette probabilité de transition se réduit à des expressions plus simples dans deux cas limites:

a) $\xi \gg 1$ et $\eta = 2 \sin\frac{\Theta}{2} \ll 1$ (basse énergie de collision et croisement des courbes de potentiel diabatiques).

1) devient : $$P_{12} = e^{-\frac{\pi}{2}\xi\eta^2}\left[1 - e^{-\frac{\pi}{2}\xi\eta^2}\right] \qquad 2)$$

Si $\Delta F = \alpha\, \Delta\epsilon$ est la différence de pente des courbes diabatiques l'exposant $\frac{\pi}{2}\xi\eta^2$ s'écrit $\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta\epsilon}{\hbar\alpha v} 4 \sin^2\frac{\Theta}{2}$ ou encore en multipliant numérateur et dénominateur par $\Delta\epsilon$ :

$$\frac{\pi}{2}\xi\eta^2 = \frac{\pi\, \Delta\epsilon^2}{2\hbar\, \Delta F\, v_R} \cdot 4 \sin^2\frac{\Theta}{2} = \frac{\pi(\Delta U(R_p))^2}{2h\, \Delta F v_R}$$

L'expression 2) représente la probabilité Landau Zener que l'on déduit habituellement du modèle linaire à savoir:

$$H_{12}(R) = H_{12}(Rp) + H'_{12}(Rp)\,(R - Rp) + \ldots.$$

$$H_{11} - H_{22} = \Delta H(Rp) + \Delta H'(Rp)\,(R - Rp) + \ldots$$

b) Dans le cas où $\Theta = \frac{\pi}{2}$ l'expression 2) s'écrit:

$$P_{12} = \tfrac{1}{2} \operatorname{ch}^2 \frac{\pi\xi}{2} \qquad 3)$$

3) est l'expression de la probabilité de transition correspondant approximativement au cas où les courbes de potentiel ne se croisent pas (transfert de charge symétrique par exemple). Cette expression a été obtenue par Rosen et Zener (1932) et Demkov (1964).

# ANNEXE II

## CALCUL DE LA SECTION TOTALE D'ECHANGE DE CHARGE.

Partant de la théorie de Demkov sur le transfert de charge que nous avons rappelée au chapitre I, Olson a donné une formule numérique simple permettant de calculer la section totale en fonction de l'énergie. Le modèle de Demkov suppose deux états diabatiques, de courbes de potentiel $H_{11}(R)$ et $H_{22}(R)$, couplés par une interaction $H_{12}(R)$ décroissant exponentiellement dans la région de transition. La région de transition est définie par

$$H_{12}(R_c) = \tfrac{1}{2}\Delta V(R_c) \qquad (1)$$

Demkov donne l'expression de la probabilité de transition:

$$P(b) = \operatorname{sech}^2 \frac{\pi\ \Delta V\ (R_c)}{2\ \hbar\ \lambda\ v(b)} \quad \sin^2\left[\ \frac{1}{\hbar}\int H_{12}\ dt\ \right] \qquad (2)$$

Cette relation est exacte pour $b \ll R_c$ Duman ( 1971) a alors montré que

a - à basse énergie la section totale est donnée par

$$Q = \tfrac{1}{2}\ \pi\ R_o^{\ 2}\ f(v) \qquad (3)$$

avec
$$f(v) = \int_0^{R_o} \operatorname{sech}^2\ \frac{\pi \Delta V(R_o)}{2h\ \lambda v(b)}\ d\left(\frac{b^2}{R_o^2}\right) \qquad (4)$$

b- à haute énergie $Q = \tfrac{1}{2}\ \pi\ R_o^{\ 2}$ où $R_o$ est solution de l'équation:

$$\frac{1}{\hbar\ v_o}\left(\frac{2\pi\ R_o}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}}\ \hbar_{12}\ (R_o) = 0,28 \qquad (5)$$

Partant des équations (3) et (4) Olson a donné l'expression (6) de la section totale:

$$Q = 4\pi R_c^{\ 2}\left(1 - \frac{V_1(\ R_c\ )}{E}\right)_1 \int \frac{dx\ e^{-2\ \delta\ x}}{x^3\ (\ 1 + e^{-2\ \delta\ x}\ )^2}$$

avec
$$\delta = \frac{\pi \Delta\ V(R_c)}{2\hbar\ v_o \lambda}\ \left[\ 1 - \frac{V_1(R_c)}{E}\ \right]$$

Dans l'approximation où $1 - \frac{V_1(R_c)}{E} = 1$ on a: $\delta^{-1} = \frac{2\hbar\lambda}{\pi \Delta V(R_c)} \cdot v_o$

et ces relations suggèrent l'existence d'une fonction universelle liant la section efficace totale sous forme réduite $Q^* = \frac{Q}{\frac{1}{2}\pi R_c^2}$ au paramètre $\delta$.

Par intégration numérique des équations couplées dans l'approximation de Bates et Crothers (1973), Olson obtient la fonction donnée sous forme numérique dans le tableau suivant:

| $\delta^{-1}$ | $Q^*$ |
|---|---|
| 0,5 | 0,03 |
| 1 | 0,3 |
| 1,5 | 0,66 |
| 2 | 0,95 |
| 2,5 | 1,05 |

Pour calculer Q il faut connaitre $\lambda$, $\Delta V(R_c)$ et $R_c$. Une approximation souvent admise Smirnov (1968) est de considérer $\lambda$ égal à $\sqrt{2I}$, I étant le plus petit potentiel d'ionisation; dans notre cas celui de H. On pourra supposer également que $\Delta V = \Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon$ étant la séparation entre les courbes de potentiel pour $R = \infty$.

Il reste à déterminer $R_c$. Olson (1971) a déduit une expression empirique résultant de la compilation de nombreux résultats expérimentaux. Cette expression est la suivante:

$$H_{12}(R_c) = \sqrt{I_1}\,\sqrt{I_2}\,\frac{\sqrt{2I_1} + \sqrt{2I_2}}{2} R\, e^{-0.86\,\frac{\sqrt{2I_1} + \sqrt{2I_2}}{2} R}.$$

et $R_c$ sera définie par la relation (1) compte tenu de l'hypothèse $\Delta V = \Delta\varepsilon$

Nous disposons alors de tous les paramètres nécessaires pour calculer Q.

Service de Reprographie
C.N.R.S.
Gif

Service de Reprographie
C.N.R.S.
Gif